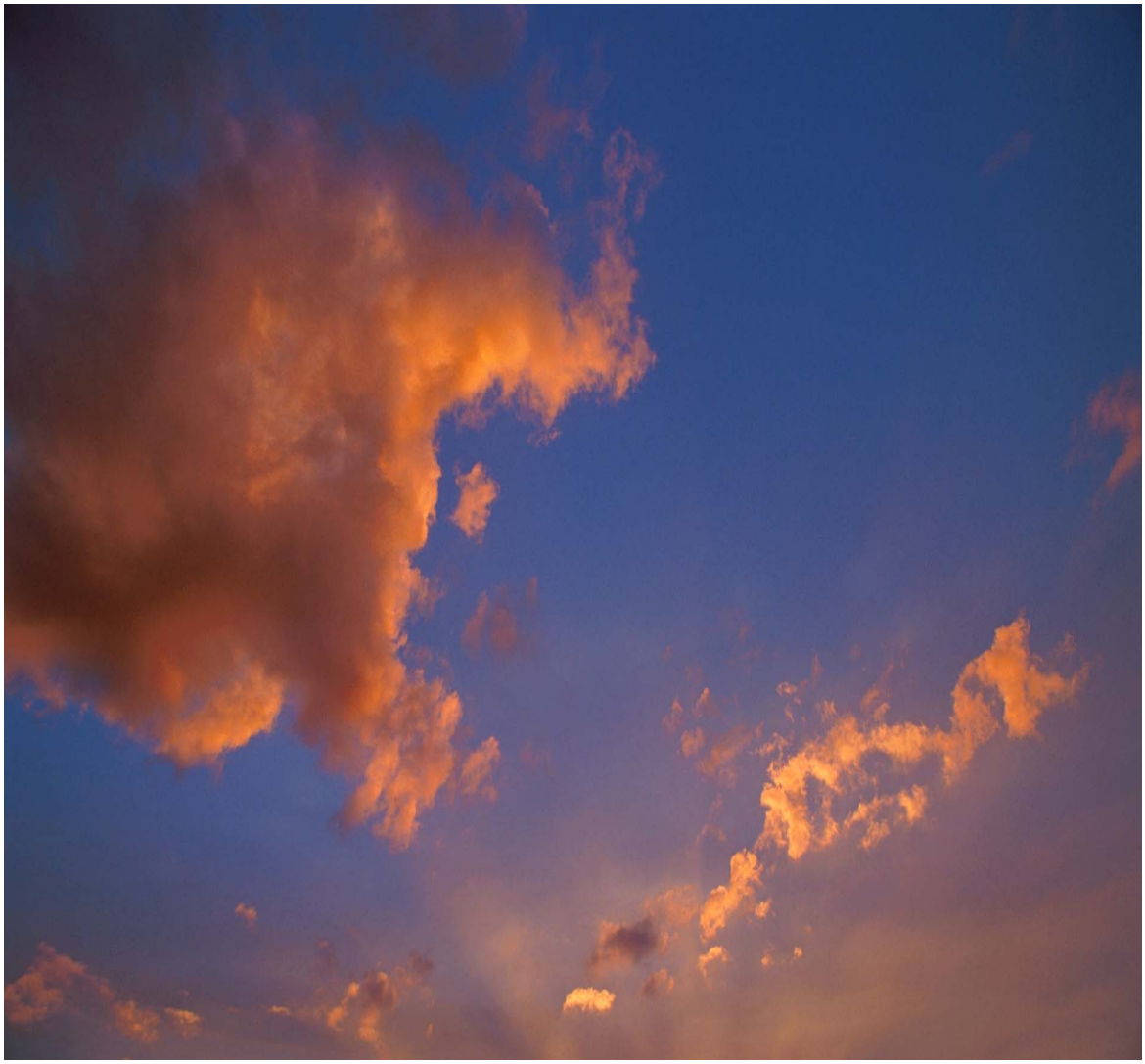


Förekomst av osmium och osmiumtetroxid i Norrbottens län

7/2007

Länsstyrelsen
Norrbotten

Titel	Förekomst av osmiumtetroxid i Norrbottens län. Länsstyrelsens rapportserie nr 7/2007
Författare:	Emma Engström och Ilia Rodushkin
Kontaktperson:	Ulf Bergelin, Länsstyrelsen i Norrbottens län, 971 86 Luleå. Telefon: 0920-96000, fax: 0920-22 84 11, e-post: lansstyrelsen@bd.lst.se, internet: www.bd.lst.se
ISSN:	0283-9636
Tryck:	Länsstyrelsen i Norrbottens län, juli 2007
Upplaga:	50 ex

Förord

Avdelningen för Tillämpad geologi, Institutionen för Tillämpad kemi och geovetenskap, Luleå tekniska universitet, under ledning av Professor Ilia Rodushkin och Professor Björn Öhlander, har fått i uppdrag av länsstyrelsen i Norrbottens län att sammanställa resultaten av koncentrations- och isotopkvotsbestämningar av grundämnet osmium i hänglavar, husmossa, kärlväxterna björk, blåbär och strandråg samt i snöprover från östra Norrbotten. Denna rapport kommer att fungera som en nulägesbeskrivning samt som ett underlag för fortsatt arbete.

Sammanfattning

Omfattande provtagning och analys av kärlväxter, lavar och snö insamlade i Norrbottens län har visat på förhöjda koncentrationer av grundämnet osmium i jämförelse med centrala Sverige. Eftersom föreningen osmiumtetroxid, OsO_4, klassas som den mest toxiska gasformiga föroreningen med korrosiva egenskaper vid exponering mot hud, ögon och respirationsorganen är det av största vikt att identifiera och karaktärisera eventuella antropogena osmiumkällor. Denna studie är den första som utförts med syfte att undersöka förekomsten av osmium i växtmaterial. Osmium är ett grundämne som kemiskt tillhör platinagruppens metaller och räknas som ett av de mest sällsynt förekommande elementen i jordskorpan. Då isotopsammansättningen av osmium varierar mellan olika källor är de möjligt att spåra eventuella utsläppskällor genom att bestämma isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$, vilken därigenom kan användas som ett "fingeravtryck".

Denna studie är indelad i två delar varav den första syftade till att studera osmiumackumuleringen och förändringen av isotopsammansättningen i husmossa, glasbjörk, blåbär, strandråg och hänglavar över växtsäsongen 2006. Detekterbar osmiumackumulering indikerar på ett pågående utsläpp och därigenom en förhöjd luftkoncentration av osmium. Successivt förändrad isotopsammansättning i växtmaterialet visar på förekomsten av flera tillgängliga osmiumkällor, varav den första har naturligt ursprung i form av osmium som återfinns i jordprofilen. Övriga tillgängliga osmiumkällor har till största sannolikhet antropogent ursprung. Förekomsten av flera osmiumkällor indikerar därför på förekomsten av lokala pågående utsläppskällor av osmium. Proverna har samlats in från tre områden i Norrbottens län; Alhamn och Jämtöavan i Luleå kommun samt Sangis i Kalix kommun.

Den andra delen av studien syftade till att identifiera eventuella antropogena utsläpp av den toxiska föreningen osmiumtetroxid genom omfattande provtagning av hänglavar i ett utökat provtagningsområde från Haparanda i nordöst och Alhamn i söder.

Osmiumackumuleringen under växtsäsongen 2006 visar på signifikant osmiumackumulering överstigande de övriga grundämnena, vilket indikerar på en aktuell förhöjd luftkoncentration av osmium i Norrbottens län. Det faktum att isotopsammansättningen av osmium i växtmaterialen successivt förändras styrker indikationerna på att det finns en lokal utsläppskälla av osmium i Norrbottens län. Osmiumackumuleringen var högst för växterna insamlade i provtagningsområdet Sangis.

Osmiumanalysen av lavarna från det utvidgade provtagningsområde visade på en tydlig koncentrationsgradient från Alhamn i söder till Haparanda/Torneå i nordöst, med approximativt 100 gånger högre osmiumkoncentration i lavarna insamlade i närheten av den svensk-finska gränsen och upp till 3500 gånger förhöjda koncentrationer i jämförelse med centrala Sverige. Koncentrationskvoten Cr/Os var tydligt korrelerad för provtagningsområdet, vilket indikerar på att det finns en lokal kombinerad utsläppskälla för krom och osmium i området. Vidare uppvisade isotopkvoten, $^{187}Os/^{188}Os$, en successiv sänkning från Luleå i söder till Haparanda/Torneå, där den slutliga isotopkvoten för lavarna är identisk med osmium som återfinns i kromitmalm med dokumenterat högt innehåll av platinagruppens metaller. Tidigare studier har visat att platinagruppens metaller följer krom vid förädling av kromkoncentrat och att osmiumförluster i form av gasformig OsO_4 förekommer vid metallurgiska högtemperaturprocesser. Dessa fakta tillsammans stödjer teorin om att den atmosfäriska osmiumkontaminationen är ett resultat av emissioner av den toxiska föreningen OsO_4 associerade med förädlingen av kromitmalm i närheten av den svensk-finska gränsen.

Osmiumisotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ uppvisar ett maximum runt 140 km från Torneå, vilket geografiskt motsvarar Luleå. Detta kan förklaras av ett lokalt utsläpp av osmium med en radiogen (numeriskt högre) isotopsignatur. Analyserna visade att de lokala järnmalmerna, magnetit och hematit, från Malmberget och Kiruna uppvisade en radiogen isotopsignatur, vilket skulle kunna förklara det observerade maximat. Jämförelsevis kan detta betraktas som ett utsläpp av betydligt mindre omfattning (osmiumkoncentrationen i råvaran är approximativt 1000 gånger lägre), vilket resulterar i att det inte finns något tydligt koncentrationsmaximum i lavarna från Luleå.

Konstaterandet att osmiumkontaminationen mest sannolikt är ett resultat av lokala utsläpp av den toxiska föreningen osmiumtetroxid, OsO_4, betyder att det är av största vikt att fastställa den atmosfäriska koncentrationen av osmium med hänsyn tagen till human exponering. De approximativa luftkoncentrationerna, där beräkningarna är baserade på osmiuminformation erhållen vid analys av snö och växter, ligger långt under den akuta exponeringsgränsen fastställd av OSHA (*National Institute for Occupational Safety and Health* i USA) 1993, men för närvarande finns det dock inget gränsvärde fastställt för långtidsexponering av OsO_4.

Sammanfattningsvis är det av stor vikt att upplysa om att det i nuläget inte finns någon information som vittnar om att den förhöjda halten av osmiumtetroxid i luften, framförallt i Haparanda/Torneå, orsakar negativa hälsoeffekter hos innevånarna. För att utvärdera möjliga hälsoeffekter orsakade av exponeringen krävs miljömedicinska undersökningar tillsammans med omfattande luftprovtagningar där luftkoncentrationen av OsO_4 fastställs. Det kan också vara värt att understryka att utsläpp av osmium i partikulär form (exempelvis från gruvbrytning och transporter) inte har samma toxicitet som utsläpp av gasformig OsO_4.

Summary

Osmium (Os) concentrations and $^{187}Os/^{188}Os$ isotope abundance ratios measured in environmental samples from Northeast Sweden have been used for the evaluation of background status as well as for identification of anthropogenic emission sources of this element. Based on isotope abundance ratios and similarities in spatial distributions between Os and Cr, smelters operated on chromium ores from Kemi deposits have shown to be the most important factor affecting the airborne Os burden in the region. Significant changes in inter-element Cr/Os ratios between the ores and environmental samples suggest that preferential release of gaseous OsO_4 (a highly toxic substance) during high-temperature processes is a dominant vector of Os exposure. The extent of the exposure is reflected by lichen concentrations near the source exceeding those from remote areas by a factor of 1000. Contributions from metal foundries processing iron, copper, lead and zinc ores can also be seen, though, because of lower Os concentrations in the feedstock, on a considerably lower scale.

Innehållsförteckning

1. Inledning 1

1.1 Bakgrund 1
1.2 Grundämnet Osmium 2
1.3 Osmium ur ett hälsomässigt perspektiv 3
1.4 Osmium ur ett miljömässigt perspektiv 4
1.5 Bestämningen av koncentrationen och isotopsammansättningen av osmium 4
1.6 Studerade arter 5

2. Beskrivning av provtagningsområden samt provtagning 7

2.1 Provtagning av kärlväxter, humus och mossor 7
2.2 Provtagning av hänglavar 7
2.3 Provtagning av snö 8
2.4 Mineralprover 8

3. Analytisk metodik 9

3.1 Provpreparering 9
3.2 Instrumentell analys 9

4. Koncentration och isotopsammansättning av osmium i biologiska prover från Norrbottenskusten- *Utvärdering av bakgrundsstatus* 10

4.1 Effekt av provtagningen 10
4.1.1 Elementkoncentrationer 10
4.1.2 Isotopsammansättning av osmium 11
4.1.3 Slutsats 12
4.2 Ackumulering av gasformig OsO_4 via kärlväxternas klyvöppningar 12

5. Identifiering av antropogena osmiumkällor 13

5.1 Identifiering av potentiella antropogena osmiumkällor med hjälp av hänglavar 13
5.2 Osmiuminformation erhållen vid analys av snö 15
5.3 Atmosfärisk koncentration av OsO_4 16

6. Slutsatser av den presenterade studien 17

7. Rekommendationer för fortsatta studier 19

8. Referenser 20

Appendix 24

1. Inledning

1.1 Bakgrund

På uppdrag av länsstyrelsen i Norrbottens län har avdelningen för Tillämpad geologi, institutionen för Tillämpad kemi och geovetenskap, Luleå tekniska universitet, sammanställt resultaten avseende koncentration- och isotopsammansättning av osmium i hänglavar, kärlväxter och snö från östra Norrbotten. Undersökningen har utförts under en tidsperiod från 2005 till 2007.

Första delen i denna studie syftar till att undersöka temporala och spatiala skillnader i osmiumackumuleringen hos ett antal kärlväxter: björk (*Betula pubenscens*), blåbär (*Vaccinium myrtillus*) och strandråg (*Leymus arenarius*) samt i garnlav (*Alectoria sarmentosa*), och tagellav (*Bryoria* spp.), humusprover och husmossa (*Hylocomium splendens*) insamlade från tre områden längst Norrbottenskusten.

Den efterföljande delen av denna studie inkluderar en mer omfattande provtagning av hänglavar (*Alectoria sarmentosa* och *Bryoria* spp.) i ett utökat provtagningsområde som sträcker sig från Luleå kommun till Torneå vid den svensk-finska gränsen. Denna delstudie syftar till att identifiera potentiella antropogena utsläppskällor av den toxiska föreningen osmiumtetroxid, OsO_4, i Norrbottens län.

Rapporten innehåller, utöver presenterat resultat, en sammanställning av tillgängliga vetenskapliga data som rapporterat förhöjda osmiumkoncentrationer i miljörelaterade prover samt en generell presentation av karaktäriserade naturliga och antropogena osmiumkällor.

Ett delsyfte med rapporten, utöver att fungera som en nulägesbeskrivning, är att underlätta utformningen av rekommendationer för fortsatta studier för att fastställa eventuella miljö- och hälsoeffekter orsakade av lokala utsläppskällorna av den gasformiga osmiumföreningen OsO_4 (g).

Denna undersökning har utförts av Prof. Ilia Rodushkin, Dr. Douglas Baxter, Dieke Sörlin, Prof. Björn Öhlander och Emma Engström verksamma vid Avdelningen för Tillämpad geologi, Luleå tekniska universitet, och ALS Analytica. Rapporten är baserad på två vetenskapliga artiklar, *Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part I. Evaluation of background status* samt *Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources* (I. Rodushkin *et al.* 2007*b*, *c*).

1.2 Grundämnet Osmium

Osmium är ett grundämne med atomnummer 76 och kemisk beteckning Os ($_{76}$Os). Kemiskt tillhör osmium gruppen platinametallerna tillsammans med rutenium ($_{44}$Ru), rhodium ($_{45}$Rh), palladium ($_{46}$Pd), iridium ($_{77}$Ir) och platina ($_{78}$Pt) (G. Hägg, 1984). Platinametaller förekommer i jordskorpan mestadels som sulfider och i metallisk form (ofta legerade med varandra eller med järn och guld). Osmium räknas som ett av de mest sällsynt förekommande grundämnena med en beräknad medelhalt i den fasta, åtkomliga jordskorpan mellan 0.020-0.050 μg kg^{-1} (10^{-6} g kg^{-1}) (B. Peucker-Ehrenbrink, B.-M. Jahn, 2001). Förekomsten av platinaelementen i malmkroppar av kromit i lagrade intrusioner är väldokumenterad (S. Gornostayev, T. Mutanen, 2003). *UG-2* kromiten, Bushweld Complex, Sydafrika, är den största kända reservoaren av platinagruppelement med en totalkoncentration av platinagruppens metaller (PGE) på ~ 6000 μg kg^{-1} (C. J. Penberthy *et al.* 2000). Kromitmalmen som brutits sedan 1966 ur den 2.4 billioner år gamla lagrade intrusionen i Kemi har rapporterats innehålla osmium av en koncentration på mellan 4.43 till 6.78 μg kg^{-1} (R. Juvonen *et al.* 1994). Eftersom osmium återfunnet i naturen är väldigt oreaktivt, finns det inga naturliga källor av osmium som eventuellt kan medföra negativa hälsoeffekter, utan de hälsoeffekter som är orsakade av miljöföroreningar av osmium är uteslutande ett resultat av mänsklig aktivitet (I. C. Smith *et al.* 1974).

Osmium har 7 naturliga isotoper, ^{184}Os, ^{186}Os, ^{187}Os, ^{188}Os, ^{189}Os, ^{190}Os och ^{192}Os, med relativ fördelning på 0.02, 1.59, 1.96, 13.24, 16.15, 26.26 respektive 40.87 % (J. R. De Laeter *et al.* 2003). Eftersom osmiumisotopsammansättningen är ett resultat av β^-sönderfall av ^{187}Re (Rhenium) till ^{187}Os, med en halveringstid på 4.23 ± 0.13 ·10^{10} år (M. Lidner *et al.* 1989), och α-sönderfall av ^{190}Pt till ^{186}Os, med en halveringstid på 3.7 ± 0.3 ·10^{11} år (O. A. P. Tavares *et al.* 2006), varierar isotopsammansättningen av osmium i naturen. Isotopsammansättningen av osmium är därför ett resultat av materialets ursprungliga Re/Os-kvot, Pt/Os-kvot och ålder. Detta resulterar i skillnader i isotopsignaturen mellan olika naturliga respektive antropogena källor. Dessa karaktäristika gör det möjligt att identifiera eventuella utsläppskällor av osmium och andra platinametaller (S. Rauch *et al.* 2006), samt att använda isotopsystemet Re-Os vid dateringsstudier (D. Malinovsky *et al.* 2002). Generellt kan man säga att jordskorpan uppvisar en relativt hög isotopkvot mellan ^{187}Os och ^{188}Os (1.4 ± 0.3 (B. Peucker-Ehrenbrink, B.-M. Jahn, 2001)) som ett resultat av den höga åldern och den ursprunglig Re/Os-kvoten. Mantelbergarter innehåller ursprungligen låga rheniumkoncentrationer och kommer därför att uppvisa en låg ^{187}Os/^{188}Os-kvot (0.1296 ± 0.0008, 0.12809 ± 0.00085 (T. Meisel *et al.* 2001, R. J. Walker *et al.* 2002). Den resulterande isotopkvoten ^{187}Os och ^{188}Os i material som till en början innehållit höga koncentrationer av rhenium (Re) (exempelvis molybdenglans, MoS_2) kommer att uppvisa en numeriskt hög isotopkvot (7000) (I. Rodushkin *et al.* 2007*a*). Osmium med denna isotopsignatur benämns *radiogent* eftersom ^{187}Os är ett resultat av ett radioaktivt sönderfall. Mineral som ursprungligen inte innehållit rhenium, exempelvis mantelbergarter, kommer därför att uppvisa en *icke-radiogen* isotopsignatur (0.121, (Shen *et al.* 1996)).

Platinametallernas användning baserar sig på metallernas termiska och kemiska motståndskraft samt deras katalysatoregenskaper, varvid den mest kända användningen av platinametaller är i moderna fordonskatalysatorer där de har till uppgift att rena utgående avgaser från kvävedioxider, kolväten och kolmonoxid (T. G. Spiro and W. M. Stigliani 2003). Dessa katalysatorer är uppbyggda av två kammare, varav den första har till uppgift att reducera NO_x till N_2. Detta åstadkoms genom tillsats av vätgas som bildas på ytan av en rhodiumkatalysator. Oxidationen av utgående kolväten och kolmonoxid till koldioxid och vatten sker på ytan av en platina/palladiumkatalysator vid tillsats av luft i den andra

kammaren (T. G. Spiro and W. M. Stigliani 2003). Osmium förekommer som en orenhet i dessa katalysatorer baserade på platinametallerna.

Den huvudsakliga användningen av osmium, i form av osmiumtetroxid, är för fixering av biologisk vävnad inför svepelektronmikroskopisk (SEM) analys på medicinska laboratorier (B. K. Esser *et al.* 1993*b*). Det har även rapporterat att injektioner av utspädda lösningar av osmiumtetroxid har använts vid behandling av ledgångsreumatism (I. C. Smith *et al.* 1974). Eftersom injektionen orsakade kraftig smärta och feber, har den senare kombinerats med lokalbedövning och kortison (I. C. Smith *et al.* 1974).

1.3 Osmium ur ett hälsomässigt perspektiv

Osmium bildar spontant gasformig osmiumtetroxid (även kallad osmiumsyra), OsO_4, vid upphettning med syretillgång, men kan också bildas av finfördelat metalliskt osmium vid rumstemperatur (G. Hägg 1984). Tetroxidens starka lukt har givit osmium, efter grekiskans ord *osme* för lukt, sitt namn. Denna förening är vattenlöslig och extremt toxisk (I. C. Smith *et al.* 1974). Målorganen är ögon, hud och respirationssystemet (National Institute for Occupational Safety and Health), där föreningen verkar korrosivt mot vävnader. Omättade fettsyror, vilka bland annat återfinns i växternas klyvöppningar (S. Slovik *et al.* 1996), oxideras särskilt effektivt.
Inhalering av substansen kan orsaka andningssvårigheter och lungödem. Exponering mot huden och ögonen kan förorsaka missfärgningar av huden (orsakade av svartfärgade utfällningar av osmiummetall eller osmiumdioxid som bildas vid reduktion av osmiumtetroxid), brännskador av hud och ögon, försämrad syn och även blindhet. I vissa fall kan exponeringseffekterna vara fördröjda (International Occupational Safety & Health Information Centre, Sheet ICS0528). Långtids- eller repeterad exponering hos anställda har rapporterats orsaka inflammatoriska reaktioner i huden (dermatit) och njurpåverkan (International Occupational Safety & Health Information Centre). Det finns dokumenterade fall där exponering har resulterat i blindhet inom 24 timmar (I. C. Smith *et al.* 1974) vid extraktion av osmium från platinaåterstod. Anställda på ett raffinaderi, exponerade för 133-640 $\mu g\ m^{-3}$ osmiumtetroxid producerad vid upplösning av osmiridiummalmer (innehåller osmium och iridium) i aqua regia, upplevde smärta i ögonen och kraftigt ökad tårproduktion. Arbetarna såg stora halos runt ljus och kunde inte läsa eller se rörelsebilder under symptomperioden, som vanligtvis pågick under 24 timmar. Även dödsolyckor har rapporterats efter inandning av osmiumtetroxid (I. C. Smith *et al.* 1974).

Så vitt vi kan erfara, finns det i nuläget ingen tillgänglig information om möjliga kroniska effekter orsakade av långtidsexponering av förhöjda koncentrationer av osmiumtetroxid i den omgivande luften orsakade av antropogen kontamination av närmiljön (OSHA, 1993).

Osmiumtetroxiden är betraktad som den andra mest toxiska luftföroreningen (tillsammans med lösliga platinasalter) efter lösliga rhodiumföreningar. Det innebär att osmiumtetroxid är den mest toxiska *gasformiga* luftkontaminationen. Den högsta rapporterade koncentrationen som inte förorsakar negativa hälsoeffekter efter en exponeringstid på 6 timmar är 1 $\mu g\ m^{-3}$ (I. C. Smith *et al.* 1974). Trots detta har den akuta exponeringsgränsen (*Occupational exposure limit*) fastställts till 2 $\mu g\ m^{-3}$ 1993 (International Occupational Safety & Health Information Centre, Sheet ICS0528). Värt att notera är också att exponeringsgränsen för marknära ozon är 100 gånger högre än motsvarande gränsvärde för gasformig osmiumtetroxid, vilket ytterligare vittnar om föreningens toxicitet.

Även andra vattenlösliga osmiumföreningar med högre oxidationstal bör betraktas som toxiska. Osmiumdioxid som bildas vid reduktion, av exempelvis tetroxiden när den kommer i kontakt med biologisk vävnad, kan betraktas som inert.

1.4 Osmium ur ett miljömässigt perspektiv

Miljörelaterade undersökningar av platinametallernas förekomst i naturen har i huvudsak varit inriktade på användningen av dessa metaller i moderna fordonskatalysatorer och följaktligen de utsläpp som är associerat med hög trafikdensitet (S. Rauch *et al.* 2006). Förhöjda halter av osmium och de övriga platinaelementen, orsakade av utsläpp förenade med användningen av katalysatorer, har rapporterats i miljörelaterade prover från urbana miljöer (S. Rauch *et al.* 2004, S. Rauch *et al.* 2005, I. Rodushkin *et al.* 2007*b, c*). Utöver fordonskatalysatorer finns det ett antal identifierade antropogena osmiumkällor; utsläpp associerade med fixeringen av biologisk vävnad vid medicinska applikationer (B. K. Esser and K. K.Turekian 1993*b*) samt ett antal industriella verksamheter (B. K. Esser and K. K.Turekian 1993*b*, I. C. Smith *et al.* 1974, Rauch *et al.* 2004), där bland annat sekundära industriella osmiumutsläpp har konstaterats från kromgarvningsanläggningar (S. Rauch *et al.* 2004*b*). Det har även rapporterats att osmium till stor utsträckning kan frigöras vid smältning och rostning av osmiumbärande mineralkoncentrat på grund av osmiumtetroxids flyktighet (kokar vid 130°C) och dess förmåga att oxideras vid förhöjda temperaturer (I. C. Smith *et al.* 1974). Förhöjda koncentrationer av platinametaller har detekterats så långt bort som i grönländska glaciärer (C. Barbante *et al.* 2001).

Kunskapen om bakgrundsnivån av osmium i biologiska prover, tillsammans med en noggrann karaktärisering av möjliga naturliga källor, är ett absolut krav som möjliggör identifiering och karaktärisering av antropogena källor. Tillgänglig information avseende koncentration och isotopsammansättning av osmium är beroende av matrisen, varvid informationen för geologiska matriser, naturliga vatten och sediment är relativt frekvent förekommande (B. K. Esser, K. K. Turekian 1993, R. J. Walker *et al.* 2002, G. Ravizza 1993, W. J. Pegram *et al.* 1992, S. Rauch *et al.* 2004, G. E. Ravizza 1996), medan informationen för övriga miljörelaterade prover praktiskt taget inte existerar i litteraturen. Det senare kan mestadels förklaras av att koncentrations- och isotopkvotsbestämning av osmium i biologiska prover med hög noggrannhet och precision är förknippad med stora analytiska svårigheter (hänvisning till avsnitt 1.5).

1.5 Bestämningen av koncentrationen och isotopsammansättningen av osmium

Koncentrations- och isotopkvotsbestämningen av osmium i miljörelaterade prover kräver en extremt känslig analytisk instrumentering för att erhålla analyser med hög precision och noggrannhet. Detta eftersom osmium förekommer i väldigt låga koncentrationer i naturliga matriser (hänvisning till 1.2 *Grundämnet osmium*). Analytiska framsteg (I. Rodushkin *et al.* 2007*a*) möjliggör nu isotopkvots- och koncentrationsbestämningar av osmium i miljörelaterade prover, såsom biologiska prover, ner till koncentrationer på 0. 00003 $\mu g\ kg^{-1}$ (med hänvisning till *Enheter* under *Förklaringar*). Det resulterar i att bakgrundsnivån av osmium i biologiska prover kan fastställas, vilket är av yttersta vikt vid identifieringen av eventuella utsläppskällor, tillsammans med kunskapen om tänkbara naturliga respektive antropogena källor av osmium.

Koncentrations- och isotopkvotsbestämningarna av osmium i de biologiska proverna har utförts med en masspektrometer (ELEMENT2 *Thermo Fischer Scientific*) utrustad med en

induktiv kopplad plasma som jonisationskälla. En masspektrometer är ett instrument utformat för att separera joner (eller laddade molekyler) baserad på deras mass- till laddningsförhållande (*m/z*). Eftersom olika isotoper av samma grundämne uppvisar olika massa, *m*, (1.2 *Grundämnet Osmium*) kommer dessa att separeras i masspektrometern, varvid det är möjligt att bestämma den relativa fördelningen mellan de olika isotoperna (isotopsammansättningen). Med hjälp av intensiteten på osmiumsignalen kan sedan koncentrationen bestämmas semikvantitativt (A. Montaser 1998).

1.6 Studerade arter

Användningen av lavar och kärlväxter vid miljöundersökningar är etablerad (M. Salema *et al.* 2004), och det kombinerade användandet av ettåriga och fleråriga växter gör det möjligt att detektera temporala förändringar i ackumuleringshastigheten. Antalet möjliga kontaminationskällor för växande biologiskt material är många, såsom upptag via rötterna samt atmosfärisk våt-, torr- och gasformig deposition. Källornas relativa betydelse är beroende på studerad art och geografiskt läge (S. Clemens 2006).

Provtagningen av löv från glasbjörk, *Betula pubenscens*, blåbär, *Vaccinium myrtillus,* och strandråg, *Leymus arenarius*, på våren respektive hösten syftade till att detektera eventuell osmiumackumulering under växtsäsongen. Provtagningen på våren gav biologiskt material med minimal kontakt med omgivande luft, vilket eliminerar eventuell atmosfärisk ackumulering. Detekterbar ackumulering av osmium mellan våren och hösten indikerar på ett pågående utsläpp av osmium, varvid provtagningen upprepades under hösten innan lövfällningen efter en ackumuleringsperiod på 11-12 veckor. Växterna ackumulerar naturligt låga koncentrationer av osmium via rotupptag av essentiella mineraler och vatten. Om isotopkvoten i växtmaterialen förändras under växtsäsongen tyder det på att det finns andra tillgängliga osmiumkällor, vilka till stor sannolikhet har antropogent ursprung.

De valda kärlväxterna representerar avsiktligt olika lövstrukturer, vilket möjliggör detektering av artspecifik osmiumackumulering. Bestämning av ackumuleringshastigheten hos biologiskt material gör det möjligt att uppskatta koncentrationen av osmiumtetroxid i den omgivande luften, vilket är av största vikt med hänsyn tagen till human exponering.

De lav- och mossarter (*Alectoria sarmentosa*, *Bryoria* spp. och *Hylocomium splendens*) som är inkluderade i denna studie uppvisar den unika egenskapen med endast atmosfäriskt upptag, vilket gör det möjligt att med större säkerhet detektera atmosfäriska kontaminationer. Årsskott av husmossa gör det även möjligt att uppskatta den atmosfäriska osmiumackumuleringen över en växtsäsong, vilket bidrar med en atmosfärisk nulägesbeskrivning. Mossor representerar den mest tillämpade bioindikatorn med anledning av att metalljoner lätt kan passera genom cellmembranet samt att dess geografiska spridning är omfattande (vilket även inkluderar urbana och industriella regioner) (K. Szczepaniak. M. Biziuk 2003).

Lavar är fördelaktiga som provtagningsmedium eftersom de är starkt beroende av tillförsel av essentiella mineral via atmosfärisk deposition, vilket resulterar i att gasformiga substanser som kommer i kontakt lavytan, upptas kontinuerligt (K. Szczepaniak. M. Biziuk 2003). Utöver dessa karaktäristika har lavarna inget skyddande organ, likt rötterna hos kärlväxterna, som förhindrar giftiga substanser att ackumuleras. Den resulterande elementkoncentrationen i lavar är därför ett resultat av förekomsten av surt regn, atmosfäriskt partikulärt material, lokala emissionskällor och långväga atmosfärisk deposition (K. Szczepaniak. M. Biziuk 2003). Vidare kan lavarnas ackumuleringstid överstiga 10 år, vilket resulterar i en lång total exponeringstid och därmed höga metallkoncentrationer som förenklar analysen. Detta kan, fördelarna till trots, även medföra vissa nackdelar. Eftersom ackumuleringstiden hos lavarna

varierar betydligt kan den resulterande koncentrationen i vissa fall vara missledande (M. E. Conti, G. Ceccehetti. 2001). Med anledning av detta bör upprepad provtagning ske för att erhålla ett representativt prov. Vidare bör provtagning av lavexemplar med misstänkt låg ålder undvikas för att inte underestimera elementkoncentrationerna.

Studien inkluderade även provtagning av humusprover för att möjliggöra detektering av osmiumackumulering över en längre tidsperiod. Ackumulering av osmium med en isotopsignatur, signifikant skiljd från naturligt osmium, i växtmaterial under en längre tidsperiod borde teoretiskt resultera i en förhöjd osmiumkoncentration samt en successiv förändring av isotopsammansättningen i denna horisont.

2. Beskrivning av provtagningsområden samt provtagning

2.1 Provtagning av kärlväxter, humus och mossor

Provtagningen av kärlväxter, humus och mossor utfördes på tre områden längst Norrbottenskusten; Alhamn (A) och Jämtöavan (J) i Luleå kommun och i Sangis (S) i Kalix kommun. Provtagningspunkternas läge framgår av kartan i Figur 1 (presenterad i *Appendix A4*). Provtagningsområdena bestod av ytor på 50 m • 50 m med äldre barrskog, med inslag av lövträd och ett fältskikt av blåbär och lingon. Områdena är alla fastlandsuddar med sandstränder i anslutning till skogen. Provtagningsområdet i Sangis ligger i anslutning till Svarthällbergets naturreservat med en berggrund bestående av dolomitisk kalksten.

De på våren (2006-05-31-2006-06-03) insamlade växtproverna bestod av årsskott av glasbjörk, *Betula pubenscens*, blåbär, *Vaccinium myrtillus,* och strandråg, *Leymus arenarius* med en ungefärlig atmosfärisk exponeringstid på 1 v. Provtagningen upprepades senare i slutet av augusti månad (2006-08-25-2006-08-27) efter en exponeringstid på 12 v. Lövproverna från glasbjörk och strandråg var insamlade från minst 5 individer för att erhålla ett representativt prov, medan blad från blåbär insamlades från minst 200 olika buskar.

Proverna av husmossa (*Hylocomium splendens*) var insamlade under september månad och därefter indelade i två delar, varav en del bestod av årsskott och en av hela exemplar med en livstid upp till 6 år.

Humusproverna var insamlade under september månad från de tre provtagningsområdena, där varje humusprov bestod av 8 delprov.

All provtagning har skett med plasthandskar och proverna har efter provtagning förvarats i påsar avsedda för ändamålet.

2.2 Provtagning av hänglavar

För att fastställa temporala och spatiala variationer i osmiumackumuleringen krävs det upprepad provtagning under en länge tidsperiod (B. Wolterbeek 2002). Provtagningen av lavar (*Bryoria* spp., *Alectoria sarmentosa*) var av en mer omfattande karaktär bestående av fler provpunkter över en längre tidsperiod. Preliminära experiment har påvisat signifikanta skillnader i uppmätt osmiumkoncentration mellan lavexemplar från samma provtagningsområde som speglar skillnader i ålder och därmed exponeringstid.

Genom att använda > 20 lavexemplar insamlade från > 5 träd kan dessa variationer reduceras till en relativ standardavvikelse på <15 % vid koncentrationsbestämningen och <0.5 % för isotopkvotsbestämningen. Totalt har ungefär 70 representativa lavprover insamlats från 19 provpunkter mellan våren 2005 och hösten 2006. Provtagningspunkterna finns presenterade i Figur 2 (presenterad i *Appendix A4*). Provtagningsområdena är i huvudsak positionerade efter Norrbottenskusten.

Studien inkluderar även ett antal lavprover från relativt lågbefolkade områden i Stockholm, nordvästra Norge, centrala Finland och centrala Ryssland.

2.3 Provtagning av snö

Ett representativt snöprov (bestående av 5 delprov) har tagits under januari 2007 inom 1 km från den svensk-finska riksgränsen. Proverna bestod av snö från 0-5 cm djup med en ackumuleringstid på <3 dagar. Provtagningsområdet bestod av ett område med äldre granskog.

2.4 Mineralprover

Ett antal relevanta malmprover, lokal järnmalm $n = 6$ och kromitmalm $n = 2$, har inkluderats i denna studie för att möjliggöra identifiering av eventuella osmiumkällor i Norrbotten. Malmproverna bestod av 3 magnetitprover från Malmberget, 2 magnetit och 1 hematitprov från Kiruna samt 2 kromitprover från Kemi. Proverna är hämtade från Luleå tekniska universitets geologiska samling.

3. Analytisk metodik

3.1 Provpreparering

Efter provtagningen har alla prover torkats i ugn i 50 °C. Därefter har proverna inaskats i 550 °C över natt för att eliminera det organiska materialet, vartefter en askhaltsbestämning (%) utfördes.

3.2 Instrumentell analys

Provupplösningen, separationen och analysen, med avseende på koncentration och isotopsammansättning av osmium, i de biologiska proverna har utförts på *ALS Analytica AB* enligt beskriven metodik (I. Rodushkin *et al.* 2007*a*). Den resulterande relativa standardavvikelsen för bestämningen av osmiumkoncentrationen och isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ i lavar och i humus var 10.0, 15.0, 0.3 respektive 0.3 %.

Den totala elementuppsättningen för de biologiska proverna har bestämts med ICP-SFMS och ICP-AES enligt metoder utvecklade på *ALS Analytica AB* (I. Rodushkin *et al.* 1999, E. Engström *et al.* 2004).

4. Koncentration och isotopsammansättning av osmium i biologiska prover från Norrbottenskusten – *Utvärdering av bakgrundsstatus*

4.1 Effekt av provtagningen

4.1.1 Elementkoncentrationer

Skillnader i växters temporala ackumuleringsgrad, och därigenom koncentration av spårmetaller, har påvisats i tidigare studier (B. Markert 1993), vilket antyder att provtagningstidpunkten är av största vikt vid miljöundersökningar då det relativa bidraget från olika ackumuleringskällor kan ske under växtperioden. Dessa skillnader har förklarats av *in situ* metallakning, samt av olika grader av massutspädning som ett resultat av säsongsmässiga skillnader i tillväxthastigheten (B. Wolterbeek 2002).

Effekten av provtagningstidpunkt, studerad art och provtagningsområdets geografiska positionering har utvärderats genom att analysera prover som representerar olika arter insamlade med tre månaders mellanrum från tre olika provtagningsområden; (A), (J) och (S) (hänvisning till kapitel 2.1 *Provtagning av kärlväxter, humus och mossor*). Resultaten är presenterade i Tabell 1 (i *Appendix A.3*). Analysen påvisar signifikant högre koncentrationer av osmium på hösten än på våren för glasbjörk, blåbär och strandråg, vilket indikerar på osmiumackumulering under tillväxtperioden. Tabell 2 (i *Appendix A.3*) innehåller en sammanställning av den totala elementuppsättningen för de studerade arterna, vilken visar att flertalet element uppvisar temporala skillnader i metallkoncentrationen med undantag för ett antal element (Na, B, Mo, Se, Mg, Co and Br) (hänvisning till *Kemiska beteckningar*). Koncentrationen av huvudelementen K, P och S och spårelementen Rb, Ni och Cu är lägre på hösten än på våren, medan det motsatta är sant för Ca, Fe, Mn, Si, Al, Ti och för huvuddelen av övriga spårelement. Denna anrikning från våren till hösten är speciellt hög för V, Cr, Y, Zr, Nb, Th, U och de sällsynta jordartsmetallerna (med hänvisning till *Kemiska beteckningar*) med en anrikningsfaktor på mellan 10-20. Av alla studerade element uppvisar dock osmium en genomsnittlig anrikning som nivåmässigt överstiger de övriga elementen, med en anrikning på 46 gånger mellan våren och hösten. Bland de studerade kärlväxterna uppvisar strandråg högsta totala ackumuleringen av osmium (följt av björk), medan blåbär uppvisar den lägsta totala ackumuleringen.

Anledningen till att lavarna inte uppvisar en liknande osmiumackumulering mellan våren och hösten beror till stor sannolikhet på lavarnas höga ålder, och därmed långa totala exponeringsperiod. Den ökade exponeringstiden på mellan 11-12 v är relativt sett väldigt liten för huvuddelen av lavarna med tanke på att lavarna kan uppnå en väldigt hög ålder. Koncentrationsvariationerna mellan lavarna insamlade i början av juni och i slutet av augusti beror mest sannolikt på variationer i medelåldern för de insamlade lavexemplaren. Trots detta är den extremt höga osmiumackumuleringen hos hänglavar i jämförelse med kärlväxterna noterbar. Skillnaderna i ackumuleringen av osmium hos lavarna och hos kärlväxterna är mest troligt ett resultat av lavarnas långa exponeringstid, kontinuerliga upptag av gasformiga species samt stora exponeringsarea.

Slutligen är det viktigt att notera att, för alla undersökta arter, visar prover insamlade från område (S), Sangis, högst totala osmiumackumulering, vilket motsvarar den nordöstra delen av det studerade området.

Husmossan (*Hylocomium splendens*) uppvisar atmosfärisk osmiumackumulering nivåmässigt liknande kärlväxternas totala osmiumackumulering. Koncentrationsdifferensen mellan årsskotten och mossans äldre delar ser dock inte ut att vara proportionell mot den förväntade

ackumuleringstiden (med hänvisning till Tabell 1 *Husmossa*). Detta är mest troligt ett resultat av *in situ* metallakning samt att mossornas äldre delar >2-3 år växer i humusskiktet, vilket reducerar den atmosfäriska exponeringen.

De ovan presenterade resultaten indikerar på att det finns lokala antropogena utsläppskällor av osmium i Norrbottens län eftersom halterna mellan vår och höst uppvisar en signifikant ökning som nivåmässigt är betydligt högre än den förväntade anrikningen, baserad på den temporala variationen av övriga element samt osmiums naturligt låga koncentration.

4.1.2 Isotopsammansättning av osmium

Osmiumisotopsammansättningen hos de studerade arterna uppvisar stora spatiala och temporala variationer, där isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ varierande mellan 0.20 till 0.70. Dessa resultat indikerar ytterligare på förekomsten av antropogena osmiumkällor, eftersom isotopkvoten visar att växterna ackumulerar osmium från minst två separata källor med olika isotopsignatur, varav en är rotupptag av naturligt osmium. Förekomsten av endast en osmiumkälla (d.v.s naturligt osmium i markprofilen), skulle resultera i en ökad osmiumkoncentration men en oförändrad osmiumisotopsammansättning. Lavarna däremot, uppvisar inte samma förändringar av isotopsammansättningen mellan våren och hösten. Detta är dock förväntat (se kapitel 4.2.1 *Elementkoncentrationer*) som ett resultat av lavarnas långa totala exponeringstid tillsammans med det faktum att lavarnas mineralupptag endast sker via atmosfärisk deposition (vilket resulterar i ett reducerat antal tillgängliga källor) (K. Szczepaniak and M. Biziuk 2003).

Det är tydligt att provpunkt (S), Sangis, uppvisar den mest icke-radiogena osmiumisotopsignaturen, tillsammans med den högsta koncentrationen (se kapitel 4.2.1 *Elementkoncentrationer*). Blåbär, med största ackumuleringsfaktorn (122) mellan våren och hösten av proverna insamlade på provpunkt (S), uppvisar en tydlig sänkning av isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ mellan våren och hösten vilket tyder på en ackumulering av osmium med icke-radiogen isotopsignatur. Däremot är det tydligt att blåbär, med störst anrikningsfaktor för osmium (235) insamlade på provpunkt (A), uppvisar en tydlig ökning av isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$, där den slutliga isotopsammansättningen liknar den för lavar. Det faktum att växternas slutliga isotopsammansättning liknar lavarnas tyder på att det finns lokala atmosfäriska kontaminationer längst Norrbottenskusten med varierande isotopsammansättning, där det mest betydande bidraget finns lokalt nära provpunkt (S), som uppvisar en icke-radiogen isotopsammansättning.

Mossor uppvisar den unika egenskapen med endast atmosfäriskt upptag tillsammans med möjligheten att separera årsskotten från övriga exemplaret (se kapitel 1.5 *Studerade arter*). Det gör det möjligt att uppskatta den årliga atmosfäriska osmiumackumuleringen tillsammans med dess isotopsammansättning. Tabell 1 visar osmiumkoncentrationen och -isotopsammansättningen hos husmossan, angivet dels för hela exemplaret och dels för årsskotten. Isotopsammansättningen hos husmossans årsskott är jämförbar med isotopsammansättningen för lavarna, vilket kunde förväntas. Detta tyder på en förhöjd luftkoncentration av osmium orsakad av ett pågående utsläpp.

Med antagandet att depositionen av osmium pågått under en lång tidsperiod borde det vara möjligt att detektera ackumuleringen även i humusprover eftersom det successivt sker en anrikning av växtmaterial i horisonten. Den uppmätta isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ i humus bör jämföras med isotopkvoten för den eroderande jordskorpan (~1.4). Eftersom alla humusprover uppvisar isotopkvoter $^{187}Os/^{188}Os$ numeriskt mer liknande växtmaterialens än

det förväntade värdet på ~1.4 kan man dra slutsatsen att osmiumackumuleringen har pågått under en längre tidsperiod.

4.1.3 Slutsats

Denna studie visar att valet av provtagningstid är av största vikt vid miljöundersökningar av lokala föroreningssituationer. Eftersom exponeringstiden är en betydande faktor för den slutliga spårelementkoncentrationen bör effekten förenad med valet av provtagningstidpunkten inte försummas. Utöver detta bör även valet av provtagningsarter beaktas då metallackumuleringen uppvisar en artspecifik tendens (se Tabell 1).

Den höga osmiumackumuleringen, tillsammans med förändringen av isotopsammansättningen, hos växterna mellan våren och hösten tyder på förekomsten av antropogena osmiumkällor i Norrbottens län. Eftersom den slutliga isotopsammansättningen hos växterna liknar lavarnas, som endast uppvisar atmosfäriskt upptag, är det logiskt att dra slutsatsen att den huvudsakliga koncentrationsökningen som detekterats hos växterna är ett resultat atmosfäriska kontaminationer av osmium.

Då årsskott av husmossa uppvisar en osmiumanrikning med jämförbar isotopsammansättning som hos lavarna, är det tydligt att det finns en pågående atmosfärisk deposition av osmium i Norrbotten. Vidare vittnar humusskiktets osmiumisotopsammansättning om att osmiumackumuleringen pågått under en längre tidsperiod.

Den extrema osmiumackumuleringen i hänglavarna kan sannolikt förklaras av deras konstanta ackumulering kombinerat med lång exponeringstid och stor ytarea.

4.2 Ackumulering av gasformig OsO_4 via kärlväxternas klyvöppningar

Skillnaderna i osmiumkoncentrationen mellan våren och hösten hos blåbär, glasbjörk och strandråg kan användas för att uppskatta luftkoncentrationen av osmium i atmosfären.

Eftersom osmium i atmosfären återfinns som gasformig osmiumtetroxid, OsO_4, är det mycket sannolikt att upptaget av osmium sker i form av OsO_4 (g) via klyvöppningarna. Koncentrationsskillnaden mellan våren och hösten i växterna kan användas för att beräkna luftkoncentrationen av gasformig osmiumtetroxid. Beräkningarna, som är baserade på ekvationerna (1)- (11) presenterade i Appendix (A1 *Möjlig ackumuleringsmekanism av OsO_4 via kärlväxternas klyvöppningar*), resulterade i osmiumkoncentrationer som varierade mellan 0.08-0.17, 0.05-0.19 och 0.18-0.25 pg m^{-3} för provpunkt (A), (J) och (S) (resultaten finns presenterade i Tabell 1) (pg m^{-3} motsvarar 1/1000 0000 = en miljondels $\mu g/m^3$)

Publicerade luftkoncentrationer av partikelbundet osmium i stadsmiljöer (0.003-0.026 pg m^{-3} samt 0.001-0.82 pg m^{-3}, med en koncentration på < 0.02 pg m^{-3} för 22 av 27 prover (G. A. Williams and K. K. Turekian 2002, S. Rauch *et al.* 2005)) är ungefär en tiopotens lägre än de atmosfäriska koncentrationer som beräknats utifrån växtmaterialen insamlade längst Norrbottenskusten. Till detta kan man även tillägga att partikelbundet osmium antas vara en relativt inert form till skillnad från den toxiska föreningen OsO_4.

5. Identifiering av antropogena osmiumkällor

5.1 Identifiering av potentiella antropogena osmiumkällor med hjälp av hänglavar

Denna delstudie innefattar osmiuminformation från en mer omfattande lavprovtagning, med ett provtagningsområde som sträcker sig från Alhamn i söder till Torneå i nordöst. Valet av fortsatt provtagningart baserar sig på lavarnas höga osmiumkoncentration samt det faktum att lavarna endast uppvisar atmosfäriskt upptag (med hänvisning till 1.5 *Studerade arter*).

Resultaten från delstudie 1 (undersökningen av osmiumackumuleringen hos kärlväxter under en växtsäsong, kompletterad med information från husmossa och humus) kan till största delen förklaras av blandningen mellan en radiogen markbunden osmiumkälla och en huvudsaklig atmosfärisk osmiumkälla som uppvisar en mer icke-radiogen isotopsignatur. Det relativa bidraget av dessa källor varierar kraftigt under växtsäsongen, över växtperioden, beroende på studerad art samt geografiska position. Dessa effekter, tillsammans med en tendens av ökad atmosfärisk osmiumkoncentration mot nordöst, tyder på förekomsten av antropogena osmiumkällor i Norrbottens län. Detta skulle kunna förklara de tiofaldigt förhöjda koncentrationer av atmosfäriskt osmium i dessa relativt lågbefolkade områden i jämförelse med storstadsmiljöer i USA (G. A. Williams and K. K. Turekian 2002, S. Rauch *et al.* 2005) (hänvisning till kapitel 4.2 *Ackumulering av gasformig OsO_4 via kärlväxternas klyvöppningar* samt Tabell 1).

Figur 3 a, b (presenterad i *Appendix A4*) visar regionalt fördelningsmönster för krom- och osmiumkoncentrationer i lavar från Norrlandskusten, tillsammans med data från nordvästra Norge, centrala Sverige, Finland och Ryssland (figuren inkluderar ett representativt urval av provpunkterna). Det är intressant att notera att distributionsmönstret för krom och osmium är likartade, vilket tyder på förekomsten av en gemensam kontaminationskälla. Förhöjda kromkoncentrationer har rapporterats i mossor från området runt Haparanda, Torneå och Kemi (J. Poikolainen *et al.* 2004, *Atmosfäriskt nedfall av tungmetaller kring Haparanda 1987-1995*), där stålverket i Torneå identifierades som kontaminationskällan. Till sammanhanget kan det vara värt att nämna att stålverket i Torneå förbrukar lokal kromitmalm från Kemigruvan med dokumenterat innehåll av platinagruppens metaller (Juvonen *et al.* 1994). Figur 3 b visar fördelningsmönstret för Cr och Os med en maximal koncentration av krom och osmium på 4000 $\mu g\ kg^{-1}$ samt 1 $\mu g\ kg^{-1}$. Förhöjda koncentrationer av osmium i jämförelse med hänglavar från Ryssland, Norge och centrala Sverige, som uppvisar osmiumkoncentrationer på mellan 0.030-0.060 $\mu g\ kg^{-1}$, är detekterbart redan i regionen omkring Umeå/Skellefteå samt i Finland (med en ungefärlig osmiumkoncentration på 0.180 samt 0.140 $\mu g\ kg^{-1}$). Vidare är en extrem koncentrationsgradient tydlig, från Umeå i söder och Haparanda i nordöst, med uppmätta koncentrationer på 7 $\mu g\ kg^{-1}$ för prover i närheten av den svenskfinska gränsen (Haparanda) (Figur 3a).

Figur 4 (presenterad i *Appendix A4*) visar mer komplett osmiuminformation i hänglavar från Norrbottenskusten. I denna figur är koncentrationen, tillsammans med isotopsammansättningen av osmium, presenterad som en funktion av avståndet till Torneå. Korrelationen mellan osmiumkoncentrationen och avståndet till Torneå är väldigt tydlig, med ett antal lavar, insamlade vid Torneås norra kustlinje, som uppvisar koncentrationer på över 130 $\mu g\ kg^{-1}$. Detta motsvarar mer än 3500 gånger förhöjd koncentration i jämförelse med Stockholm. Osmiumisotopsammansättningen i hänglavarna från Norrbottenskusten uppvisar ett mer komplext mönster. En generell trend med numeriskt minskande isotopkvot $^{187}Os/^{188}Os$ när avståndet till Torneå minskar är tydlig. Figuren uppvisar även en lokal ökning av

isotopkvoten med ett maximum på ett avstånd omkring 140 km, vilket geografiskt motsvarar Luleå.

För att möjliggöra identifiering av omsiumkällorna, har ett antal mineralprover som används av lokala industrier tillsammans med ett antal industriella produkter inkluderats i denna studie. Resultaten från analysen är presenterade i Tabell 3. Koncentrationen av osmium i kromitmalm från Kemifyndigheten har hämtats från relevant litteratur (R. Juvonen *et al.* 1994), medan isotopsammansättningen har bestämts experimentellt. Eftersom osmiumisotopkvoten, $^{187}Os/^{188}Os$, för fordonskatalysatorer (*IMEP-11*) uppvisar ett signifikant högre numeriskt värde än hänglavar med osmiumkoncentration över 1 $\mu g\ kg^{-1}$ är det inte troligt att utsläppet från personbilskatalysatorer är den huvudsakliga källan. Detta styrks ytterligare av att Norrbottenskusten kan anses vara ett relativt lågtrafikerat område. Distributionskorrelationen mellan osmium och krom, tillsammans med det faktum att den experimentellt bestämda osmiumisotopsammansättningen för lavar är identisk med osmiumisotopsammansättningen för kromit, tyder på att det osmium som ackumulerats i växterna till stor sannolikhet har sitt ursprung i kromitmalmerna som bryts i Kemi. Eftersom molkvoten mellan Cr/Os i lavar är >1000 gånger anrikad i osmium i jämförelse med den lokala malmen, är det inte troligt att vindburet partikulärt material från gruvbrytningen är ett relevant bidrag. Eftersom tidigare studier har visats att platinametallerna följer krom vid förädling till kromitkoncentrat (S. Gornostayev and T. Mutanen, 2003), kan denna typ av osmiumanrikning förklaras av förluster av osmium som OsO_4 vid metallurgiska högtemperaturprocesser (I. C. Smith *et al.* 1974). Med anledning av detta är den mest sannolika förklaringen till de förhöjda osmiumkoncentrationerna i Norrbottens län ett omfattande utsläpp av osmium i form av gasformig OsO_4 vid lokal förädling av kromitmalm.

Eftersom isotopsammansättningen av osmium i växterna inte uppvisar en kontinuerlig sänkning vid minskat avstånd till Torneå finns det anledning att misstänka att det finns ytterligare ett lokalt atmosfäriskt osmiumbidrag. Ökningen av isotopkvoten, $^{187}Os/^{188}Os$, mellan 80 och 190 km, med maximum runt 140 km, tyder på ett atmosfäriskt bidrag med en signifikant mer radiogen isotopsignatur. Detta lokala maximum kan mest sannolikt förklaras av utsläpp från stålverket i Luleå som förbrukar järnmalmspellets producerade av ungefärligen 90 % magnetit och 10 % hematit (från gruvorna i Malmberget och Kiruna) innehållande osmium med radiogen isotopsignatur (med hänvisning till Tabell 3). Eftersom koncentrationen av osmium i denna malm approximativt är 1000 gånger lägre än i kromitmalm är denna punktkälla inte synlig i grafen som beskriver osmiumkoncentrationen som funktion av avståndet. Detta isotopkvotsmaximum är även tydligt för kärlväxterna insamlade i Alhamn, där den resulterande isotopsammansättningen för de studerade arterna (inklusive lavarna) uppvisar numeriskt högre isotopkvot mellan ^{187}Os och ^{188}Os än växterna insamlade på de två övriga provpunkterna. Osmiuminnehållet i växterna insamlade i Jämtöavan ser ut att bestå av en blandning mellan två atmosfäriska osmiumkomponenter med varierande osmiumisotopsignatur, vilket ytterligare styrker teorin om två lokala emissionskällor av osmiumtetroxid i Norrbottens län.

Om den förhöjda luftkoncentrationen av osmium är ett resultat av lokala utsläpp av gasformig osmiumtetroxid, OsO_4, hamnar vi i ett läge där det är av yttersta vikt att fastställa koncentrationen av osmiumtetroxid i atmosfären med hänsyn tagen till human exponering. Beräkningarna baserade på osmiumackumuleringen hos kärlväxter resulterar i en uppskattad atmosfärisk osmiumkoncentration på 0.2 pg m^{-3} (en miljondels = 1/1000000 $\mu g\ kg^{-1}$) 30 km från punktkällan (Sangis). Om man antar ett linjärt beroende mellan koncentrationen i lavarna och koncentrationen i den omgivande luften, skulle det resultera i en atmosfärisk osmiumkoncentration på 40 pg m^{-3} 1 km från svenskfinska gränsen. Detta ligger approximativt 50 000 gånger lägre än det *akuta* gränsvärdet för osmiumtetroxid angivet av

OSHA, 1993. Med hänvisning till föregående kapitel kan det vara av värde att upprepa att det *akuta* gränsvärdet för OsO_4 motsvarar 2 gånger den högsta rapporterade koncentrationen av gasformig osmiumtetroxid som inte orsakat skadliga effekter på 6 timmar. Det vore mest informativt att jämföra den estimerade luftkoncentrationen med gränsvärdet för långtidsexponerig, men för OsO_4 finns det för närvarande ingen exponeringsgräns fastställd (hänvisning till 1.3 *Osmium ur ett hälsomässigt perspektiv*).

Eftersom lavarna provtagna från området inom 1 km från riksgränsen är visuellt skadade i strukturen finns det stor anledning att misstänka att koncentrationen av osmium i atmosfären kan underskattas på grund av den reducerade livstiden, och följdaktligen exponeringstiden. Detta finns även dokumenterat i litteraturen (L. L. Sigal 1983), där det observerats att lavfrekvensen (samt livstiden) påverkats negativt av luftföroreningar i form av oxidanter som exempelvis ozon (O_3). Denna hypotes stärks ytterligare av det faktum att det var väldigt svårt att finna *Alectoria sarmentosa* eller *Bryoria* spp. i närheten av det lokala smältverket. Vidare var lavarna som samlats in i Torneå storleksmässigt mindre i jämförelse med medelstorleken på de övriga insamlade exemplaren.

5.2 Osmiuminformation erhållen vid analys av snö

Osmiumkoncentrationen och isotopsammansättningen har bestämts i ett representativt snöprov taget approximativt 500 m från den misstänkta emissionskällan (ungefär 1 km från den svenskfinska gränsen). Med hänvisning till föregående kapitel innehöll provet snö med en exponeringstid på < 3 dagar. Snöprovet har tinats i rumstemperatur och därefter filtrerats genom ett 0.45 mm filter. Analysen visade att den resulterande osmiumkoncentrationen i den filtrerade fraktionen var 0.011 $\mu g\ l^{-1}$ och isotopkvoten, $^{187}Os/^{188}Os$, var jämförbar med isotopsammansättningen för osmium återfunnet i kromitmalm (0.1284±0.0008), medan den partikulära fraktionen uppvisade 10 gånger lägre osmiumkoncentration, 0.0011 $\mu g\ l^{-1}$, med en isotopkvot $^{187}Os/^{188}Os$ på 0.1386±0.0012. Som jämförelse kan det vara värt att nämna att ett representativt snöprov från ett okontaminerat område inte innehåller detekterbara halter av osmium (<0.0001 $\mu g\ l^{-1}$). Vidare var det intressant att notera att koncentrationskvoten Cr/Os i det partikulära materialet (approximativt $5x10^6$) var i nivå med kvoten som återfinns i kromitmalmen från Kemifyndigheten, medan koncentrationskvoten i den lösta fraktionen nivåmässigt var mycket lägre (200 gånger). Detta tyder på att osmiuminnehållet i den lösta fraktionen i snön är ett resultat av emissioner i form av $OsO_4(g)$ som är vattenlöslig.

Eftersom det finns tydliga tecken på att osmiumkoncentrationen i lavarna är underskattad kan det vara värdefullt att utföra beräkningar baserade på två olika matriser för att verifiera resultaten. Osmiumkoncentrationen i snö kan användas för att approximera partialtrycket av OsO_4, d.v.s. koncentrationen av OsO_4, i atmosfären (E. Thibert and F. Dominé 1998) (beräkningarna finns presenterade i I. Rodushkin *et al.* 2007*c*). Om man antar en luftkoncentration på -10°C resulterar det i ett partialtryck av OsO_4 på $1.0 \cdot 10^{-9}$ Pa, vilket motsvarar en luftkoncentration på 90 pg m^{-3}. Detta ligger approximativt 2 gånger högre än föregående uppskattningen (baserad på osmiumackumuleringen i växtmaterialen).

Eftersom platinametallerna fördelar sig inhomogent i malmproverna (vanligtvis som legeringar med de övriga platinametallerna (S. Gornostayev and T. Mutanen 2003)) finns det anledning att misstänka att luftkoncentrationen i närheten av utsläppskällan kan uppvisa stora nivåmässiga variationer. Som ett resultat av detta är det möjligt att luftkoncentrationerna av osmiumtetroxid temporärt kan uppvisa både högre och lägre halter än det beräknade.

5.3 Atmosfärisk koncentration av OsO4

Den atmosfäriska koncentrationen av osmiumtetroxid, beräknad från koncentrations- och isotopinformationen från kärlväxterna och från snön, uppvisar relativa skillnader. Eftersom klimatet i Norrbotten är väldigt kallt finns det förutsättningar för bildning av stabil skiktning av luftmassorna, inversion, som temporärt kan uppkoncentrera atmosfäriska kontaminationer. Detta kan vara en av förklaringen till att den resulterande luftkoncentrationen av osmiumtetroxid beräknad från osmiumkoncentrationen i snön nivåmässigt är högre. Skillnaderna mellan uppskattningarna kan också vara ett resultat av att luftkoncentrationen beräknad från kärlväxterna underskattas, beroende på att exponeringstiden för lavarna underskattas. Beräkningarna baserar sig på att responsen mellan luftkoncentrationen och lavkoncentrationen är linjär, vilket mest troligt inte är fallet. Eftersom lavarna uppvisade symptom på oxidativ stress i närheten av stålverket (L.L Sigal, 1983), d.v.s. de var visuellt skadade och storleksmässigt mindre, är det stor sannolikhet att exponeringstiden är förkortad och upptaget är försvårat, vilket resulterat i en underskattad luftkoncentration. Slutsatsen är dock att dessa beräkningar endast bidrar med en uppskattning av den resulterande luftkoncentrationen samt att luftprovtagningar över en längre tidsperiod krävs för att fastställa den verkliga medelkoncentrationen, tillsammans med koncentrationsmaximum respektive -minimum.

6. Slutsatser av den presenterade studien

Denna studie, som är den första som utförts med syfte att undersöka förekomsten av osmium i växtmaterial, visar att glasbjörk (*Betula pubenscens*), blåbär (*Vaccinium myrtillus*) och strandråg (*Leymus arenarius*) insamlade på tre områden efter Norrbottenskusten uppvisar hög osmiumackumulering under en växtsäsong på 11-12 v. Ackumuleringen uppvisar stora spatiala, temporala och artspecifika variationer. Den observerade variationen i isotopkvoten mellan ^{187}Os och ^{188}Os i växtmaterialet visar på förekomsten av flera tillgängliga osmiumkällor, varav den första har naturligt ursprung i form av osmium som återfinns i jordprofilen. Övriga tillgängliga osmiumkällor har till största sannolikhet antropogent ursprung. Vidare indikerar den resulterande isotopsammansättningen hos kärlväxterna på att den huvudsakliga ackumuleringsvägen är via upptag från atmosfären. Den höga osmiumackumuleringen och förändringen av isotopsammansättningen av osmium under en växtsäsong, tillsammans med de stora spatiala variationerna indikerar på förekomsten av lokala utsläpp av osmium i Norrbottens län.

Osmiumackumuleringen under växtsäsongen kan appliceras vid beräkningar av koncentrationen av atmosfäriskt osmium, under antagandet att allt osmium tas upp via kärlväxternas klyvöppningar i form av gasformig osmiumtetroxid, OsO_4. Beräkningarna indikerar på en ökad luftkoncentration av den toxiska föreningen osmiumtetroxid i provtagningsområdet Sangis i jämförelse med provtagningsområdena med sydligare positionering.

En mer omfattande provtagning av hänglavar visar på en tydlig koncentrationsgradient från Alhamn i söder mot Haparanda i nordost. De resulterande osmiumkoncentrationerna i hänglavar från Haparanda visar på 3500 gånger förhöjda halter i jämförelse med i Stockholm. Vidare uppvisar isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ i lavarna en kontinuerlig sänkning från approximativt 0.640 140 km från den svenskfinska gränsen till 0.130 1 km från Torneå. Den numeriskt låga isotopkvoten mellan ^{187}Os och ^{188}Os för lavar med högre osmiumkoncentration, tyder på att utsläppen från fordonskatalysatorer (med $^{187}Os/^{188}Os$ på approximativt 0.21) inte är den huvudsakliga källa för det osmium som lokalt ackumulerats i lavarna, vilket föreslagits som en betydande antropogen källa för utsläpp av platinametallerna till miljön (S. Rauch *et al.* 2004*a*, *b*, S. Rauch *et al.* 2005). Detta konstaterande stärks ytterligare av att Norrbotten är ett lågtrafikerat område, med relativt sett högre trafikdensitet i Luleå än i Haparanda.

Elementkvoten mellan Cr/Os uppvisar en positiv korrelation för provtagningsregionen, vilket indikerar på förekomsten av en gemensam utsläppskälla för krom och för osmium. Det faktum att isotopsammansättningen för lavar insamlade i regionen runt Haparanda i nordost uppvisar nästan identisk isotopsammansättning som osmium återfunnet i kromitmalm med ursprung i Kemifyndigheten, tyder på att den atmosfäriska kontaminationen härrör från kromitmalm. Denna teori stärks av att kromitmalmen från Kemigruvan har ett dokumenterat högt innehåll av platinametallerna (R. Juvonen *et al.* 1994). Tidigare studier har visat att platinagruppens metaller följer krom vid förädling av kromkoncentrat och att osmiumförluster i form av OsO_4 (g) förekommer vid metallurgiska högtemperaturprocesser (I. C. Smith *et al.* 1974). Dessa fakta tillsammans stödjer teorin om att den atmosfäriska kontaminationen av den toxiska föreningen OsO_4 är ett resultat av emissioner associerade med förädlingen av kromitmalm med ursprung i Kemigruvan.

Osmiumisotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ uppvisar ett maximum runt 140 km från Torneå, vilket geografiskt motsvarar Luleå. Detta kan förklaras av ett lokalt utsläpp av osmium med en radiogen (numeriskt högre) isotopsignatur. Analyser visar att järnmalm, magnetit och hematit,

från Malmberget och Kiruna uppvisar en radiogen isotopsignatur ($^{187}Os/^{188}Os$ på approximativt 4.7), vilket skulle kunna förklara det observerade maximat. Jämförelsevis kan detta betraktas som ett utsläpp av mindre omfattning (osmiumkoncentrationen i råvaran är approximativt 1000 gånger lägre), varvid ett koncentrationsmaximum inte är synligt.

Analys av osmiumkoncentrationen i snö visar på höga koncentrationer av osmium i löst form (0.011 $\mu g\ l^{-1}$) och en betydligt lägre koncentration av osmium i partikulär form (0.0011 $\mu g\ l^{-1}$). Dessa fakta styrker ytterligare teorin om att osmium släpps ut i form av den toxiska luftföroreningen OsO_4 (som är vattenlöslig).

Konstaterandet att den beräknade elementkvoten Os/Cr i den lösta snöfraktionen approximativt är 200 högre än den korresponderade kvoten i ursprungsmaterialet (kromitmalm) indikerar på att osmiumkontaminationen till största sannolikhet är ett resultat av utsläpp av den extremt toxiska föreningen osmiumtetroxid, OsO_4. Detta betyder att det är av största vikt att fastställa den atmosfäriska koncentrationen av osmium med hänsyn tagen till human exponering. I detta sammanhang kan det vara värt att upprepa att OsO_4 klassas som den andra mest toxiska luftföroreningen efter lösta rhodiumföreningar, med en akut exponeringsgräns på 0.002 mg m^{-3}. En uppskattning av koncentrationen av osmiumtetroxid, OsO_4, i atmosfären har baserats på information dels från ackumuleringen hos kärlväxterna och dels från osmiumkoncentrationen i snön. Det är dock noterbart att den lägsta beräknade koncentrationen approximativt ligger 2000 gånger över den rapporterade medelkoncentrationen av osmium i partikulär form, vilket kan förklaras av en lokal föroreningskälla. De beräknade luftkoncentrationerna ligger approximativt mellan 50 000 och 20 000 gånger under den *akuta* exponeringsgränsen fastställd av OSHA 1993, men för närvarande finns det dock inget fastställt gränsvärde för långtidsexponering av OsO_4. Koncentrationsskillnaderna mellan beräkningsmodellerna skulle kunna förklaras av en underskattning av osmiumkoncentrationen i lavarna <1 km från Torneå, på grund av en reducerad exponeringstid, samt av en överskattning av koncentrationen i snön som ett resultat av bildningen av stillastående luftmassor, inversion, vintertid. Slutsatsen är dock att omfattande luftprovtagningar under en längre tidsperiod krävs för att fastställa koncentrationen av osmiumtetroxid, OsO_4, i regionen runt utsläppskällan.

Sammanfattningsvis är det av stor vikt att upplysa om att det i nuläget inte finns någon information som vittnar om att den förhöjda halten av osmiumtetroxid i luften, framförallt i Haparanda/Torneå, orsakar negativa hälsoeffekter hos innevånarna. För att utvärdera möjliga hälsoeffekter orsakade av exponeringen krävs det fortsättningsvis omfattande luftprovtagningar där luftkoncentrationen av OsO_4 fastställs. Det kan också vara värt att understryka att utsläpp av osmium i partikulär form (exempelvis från gruvbrytning och transporter) inte har samma toxicitet som utsläpp av gasformig OsO_4.

Vidare kan det vara av värde att utvärdera risken för "shock-release" av OsO_4, det vill säga utsläpp av stora mängder osmium ackumulerat i biologiskt material, vid exempelvis skogsbränder samt risken för utsläpp associerat med förbränningen av biobränsle och bark.

7. Rekommendationer för fortsatta studier

Med anledning av resultaten från den presenterade studien anser vi att det är av största vikt att utföra en miljömedicinsk undersökning för att fastställa om det finns detekterbara hälsoeffekter i området runtomkring Haparanda/Torneå som ett resultat av den förhöjda luftkoncentrationen av osmiumtetroxid, OsO_4. Eftersom målorganen är hud, ögon och andningsvägarna bör undersökningen i första hand omfatta sjukdomar associerade med dessa organ. Vi anser också att det är av största vikt att fastställa den faktiska luftkoncentrationen av osmiumtetroxid, OsO_4, i regionen omkring Haparanda/Torneå. Detta innebär att upprepade provtagningar på olika avstånd från utsläppskällan är rekommenderade.

Fortsättningsvis kan det finnas anledning till att utvärdera koncentrationen av osmium i avloppsvatten och följaktligen recipienten, med anledning av att osmiums öde i avloppsvatten ännu inte är känt. Eftersom de flesta avloppsvatten innehåller stora mängder organiskt material kommer osmiumtetroxid mest troligt reduceras till osmiumdioxid eller osmiummetall när det når vattenfasen. Dessa kommer med största sannolikhet att sedimentera tillsammans med det industriella slammet. En del av de lösta osmiumföreningarna kan konverteras till osmiumtetroxid vid exempelvis klorinering och därefter frigöras till luften (I. C. Smith *et al.*, 1974).

8. Referenser

C. Barbante, A. Veyssere, C. Ferrari, K. van de Velde, C. Morel, G. Capodaglio, P. Cescon, G. Scarponi, C. Boutron. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. Environ Sci Technol (2001), 35, 835-839.

S. Clemens. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanism of tolerance in plants. *Biochimie* (2006); *in press*.

M. E. Conti, G. Ceccehetti. Biological monitoring: Lichens as bioindicators of air pollution assesment- a review. *Environ. Pollu.* (2001) 114, 471.

E. Engström, A. Stenberg, S. Senioukh, R. Edelbro, D. C. Baxter, I. Rodushkin. Multi-elemental characterization of soft biological tissues by inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* (2004) 521, 123-135.

B. K. Esser, K. K. Turekian. The osmium composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (1993*a*) 57, 3093-3104.

B. K. Esser, K. K. Turekian. Antropogenic osmium in coastal deposits. *Environ. Sci. Technol.* (1993*b*) 27, 2719-2724.

K. Hakala, K. Pahkala. Comparison of central and northern European winter rye cultivars grown at high latitudes. (2003) *J Agric. Sci.*, 141, 169-178.

S. Gornostayev, T. Mutanen. The platinum-group minerals in chromites of the Akanvaara deposit, Northern Finland and their processing products. *Minerals Engineering* (2003) 16 1307-1312.

G. Hägg, *Allmän och oorganisk kemi*, åttonde upplagan, Almqvist & Wiksell Förlag AB, Stockholm, 1984.

International occupational safety & health information centre, sheet ICS0528. Osmium tetroxide.

R. Juvonen, R. Kalloi T. Lakomaa. Determination of precious metals in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry using nickel sulfide concentration: Comparison with other pre-treatment methods. *Analyst* (1994) 119, 617-621.

J. R. De Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor. Atomic weights of the elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* (2003) 75, 683-800

M. Lidner, D. A. Leich, G. P. Russ, J. M. Bazan and R. J. Borg (1989) Direct determination of the half-life of 187Re, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53, 1597-1606.

D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. Baxter, B. Öhlander. Simplified method for the Re-Os dating of molybdenite using acid digestion and isotope dilution ICP-MS. (2002) *Anal. Chim. Acta*, 463, 111-124.

B. Markert. Instrumental analysis of plants. In: Markert B., editor. Plants as biomonitors. Indications for heavy metals in the terrestrial environment. New York: VCH-Publisher (1993) 36, 256-263.

T. Meisel, R. J. Walker, A. J. Irving, J.-P. Lorand. Osmium isotopic composition of mantle xenoliths: A global perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2001) 65, 1311-1323.

A. Montaser. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. (1998) Wiley-VHC.

National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH Pocket to Chemical Hazards, Osmiumtetroxide.

E. Oksanen. Responses of selected birch (*Betula pendula* Roth) clones to ozone change over time. *Plant Cell. Environ.* (2003), 26, 875-886.

R. H. Petrucci and W. S. Harwood. General Chemistry. Principles and Modern Applications. (1997) Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

W. J. Pegram, S. Krishnaswami, G. E. Ravizza and K. K. Turekian. The record of sea water $^{187}Os/^{186}Os$ variation through the Cenozoic. *Earth Planet Sci. Lett.* (1992) 113, 569-576.

C. J. Penberthy, E. J. Oosthuyzen, R. K. W. Merkle. The recovery of platinum-group elements from the UG-2 chromitite, Bushveld Complex- a mineralogical perspective. *Mineral. and Petrolo.* (2000) 68, 213-222.

J. Poikolainen, E. Kubin, J. Piispanen, J. Karhu. Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985-2000 using mosses as bioindicators (2004) *Sci. Total Environ.* (2004), 318, 171-185.

B. Peucker-Ehrenbrink, B-M. Jahn. Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst. (G^3)* (2001), 22, 1525-2027.

S. Rauch, H. F. Hemond, B. Peucker-Ehrenbrink. Source characterization of atmospheric platinum group element deposition into an ombrotrophic peat bog. *J. Environ. Monit.* (2004*a*) 6, 335-343.

S. Rauch, H. F. Hemond, B. Puecker-Ehrenbrink. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.* (2004*b*) 38, 396-402.

S. Rauch, H. F. Hemond, B. Peucker-Ehrenbrink, K. H. Ek, G. M. Morrison. Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* (2005) 39, 9564-9470.

S. Rauch, B. Peucker-Ehrenbrink, H. F. Hemond. Source characterization of platinum group elements using the isotopic composition of osmium. Palladium Emissions in the Environment (2006).

G. Ravizza. Variations of the $^{187}Os/^{186}Os$ ratio of seawater over the past 28 million years as inferred from metalliferous carbonates. *Earth Planet. Sci. Lett.* (1993) 118, 335-348.

G. E. Ravizza, M. H. Bothner. Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (1996) 60, 2753-2763.

I. Rodushkin, F. Ödman, H. Holmström. Multi-element analysis of wild berries from northern Sweden by ICP techniques. *Sci. Total Environ.* (1999) 231, 53-65.

I. Rodushkin, E. Engström, D. C. Baxter. Evaluation of simultaneous analyte leaching/vapor phase introduction for direct osmium Isotope Ratio Measurements in solid samples by double-focusing sector field ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.* (2007a) *in press*.

I. Rodushkin, E. Engström, D. Sörlin, C. Pontèr and D. C. Baxter.
Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part I. Evaluation of background status. *Sci. Total Environ.* (2007b) *submitted.*

I. Rodushkin, E. Engström, D. Sörlin, C. Pontèr and D.s C. Baxter
Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources . *Sci. Total Environ.* (2007c) *submitted.*

M. Rossbach, R. Jayasekera, G. Kniewald, N. H. Thang. Large scale air monitoring: lichen vs. air particulate matter analysis. *Sci. Total Environ.* (1999), 232, 59-66.

M. Salema, J. Derome, H.-S. Helmisaari, T. Nieminen, I. Vanha-Majamaa. Element accumulation in boreal bryophytes, lichens and vascular plants exposed to heavy metal and sulfur deposition in Finland. *Sci Tot Environ* (2004), 324,141-160.

J. J. Shen, D. A. Papanastassiou, G. J. Wasserburg. Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1996) 60, 2887-2900.

R. T. W. Siegwolf, R. Matyssek, M. Saurer, S. Maurer, M. S. Gunthardt-Georg, P. Scmutz, J. B. Bucher. Stable isotope analysis reveals differential effects of soil nitrogen and nitrogen dioxide on the water use efficiency in hybrid poplar leaves. *New Phytol.* (2001),149, 233-246.

L. L. Sigal. Lichen communities on conifers in southern California mountains: an ecological survey relative to oxidant air pollution. *Ecology* (1983), 64, 1343-1353.

S. Slovik, A. Siegmund, H.-W. Fuhrer, U. Heber. Stomatal uptake of SO_2, NO_x and O_3 by spruce crowns (*Picea abies*) and canopy damage in central Europe *New Phytol.* (1996) 132, 661-676.

I. C. Smith, B. L. Carson and T. L. Ferguson. Osmium: An Appraisal of Environmental Exposure. *Environ. Health Perspect.* (1974) 8, 201-213.

T. G. Spiro, W. M. Stigliani. Chapter 9 Air pollution, Chemistry of the Environment (2003) 233-235.

E. Steinnes, T. Berg, T. E. Sjobakk, H. Uggerud, M. Vadset. Atmospheric deposition of heavy metals in Norway. Nation-wide survey in 2000. State Program for pollution monitoring, Report 838/01, Norwegian state pollution control authority, Oslo 2001; 28 pp (in Norwegian).

K. Szczepaniak. M. Biziuk. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environ. Res.* (2003) 93, 221-230.

O. A. P. Tavares, M. L. Terranova, E. L. Medeiros. New evaluation of alpha decay half-life of ^{190}Pt isotope for the Pt-Os dating system. *Nuclear Instruments Methods Phys. Res. B* (2006), 243, 256-260.

E. Thibert and F. Dominé. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO_3 in ice. *J. Phys. Chem. B.* (1998), 102, 4432-4439.

R. J. Walker, H. M. Prichard, A. Ishiwatari, M. Pimentel. The osmium isotopic composition of convecting upper mantle deduced from ophilite chromites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (2002) 2, 329-345.

R. C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press. (1978)

G. A. Williams, K. K. Turekian. Atmospheric supply of osmium to the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2002), 66, 3789-3791.

B. Wolterbeek. Biomonitoring of trace element air pollution: Principles, possibilities and perspectives. *Environ. Pollut.* (2002), 120, 11-21.

F. I. Woodward. Ecophysiological studies on the shrub *Vaccinium myrtillus* L. taken from a wide altitudinal range. *Oecologia* (1986), 70, 580-586.

Appendix

A.1 Möjlig ackumuleringsmekanism av OsO_4 via kärlväxternas klyvöppningar

Under antagandet att allt upptag av osmium sker via klyvöppningarna kan totala OsO_4-upptaget beräknas enligt följande ekvation baserad på klyvöppningarnas konduktans för vattenånga, g_{H2O} (mmol m^{-2} s^{-1}) (Siegwolf *et al.* 2001);

$$J_{OsO_4} = \left(x_{luft} - x_{int}\right) \cdot g_{H_2O} \cdot D_{OsO_4} \qquad (1)$$

där x_{luft} och x_{int} representerar den intercellulära blandningskvoten för OsO_4 i luft och i lövet, uttryckt i m^3 m^{-3} och D_{OsO4} representerar en konversionsfaktor använd för att korrigera för skillnader i diffusionskoefficienten för OsO_4 och H_2O enligt följande ekvation;

$$D_{OsO_4} = (M_{H_2O} / M_{OsO_4})^{0.5} \qquad (2)$$

där M_x(g mol^{-1}) representerar molekylvikten hos de två molekylerna (Slovik *et al.* 1996). Den totala mängden OsO_4 som passerat genom klyvöppningarna kan beräknas ur koncentrationsökningen, Δc (pg g^{-1}), under den totala exponeringstiden, Δt, enligt följande ekvation;

$$J_{OsO_4} = \Delta c \cdot (M_{Os} \cdot A_{spec} \cdot \Delta t)^{-1} \qquad (3)$$

där A_{spec} (m^2 g^{-1}) representerar den specifika ytarean hos löven, baserad på torrvikt. Relevant data för växternas g_{H2O} har hämtats ur litteraturen (Hakala and Pahkala 2003, Oksanen 2003, Woodward 1986). Eftersom OsO_4 är väldigt reaktivt med organiskt material (Smith *et al.* 1974) kan man anta att den intercellulära koncentrationen av OsO_4 är försumbar. Detta resulterar i att x_{luft} (den intercellulära blandningskvoten för OsO_4 i luft)kan lösas ut ur ekvationerna (1) och (3) och beräknas enligt följande;

$$x_{luft}(\ddot{O}G) = \Delta c(M_{Os} \cdot A_{spec} \cdot \Delta t \cdot g_{H2O})^{-1} \cdot (M_{H2O} / M_{OsO4})^{-0.5} \qquad (4)$$

Genom att applicera ekvation (4) finns det risk att överestimera OsO_4-koncentrationen i luften eftersom kärlväxterna även har förmågan att ta upp Os via rötterna. Detta kommer därför att betraktas som den övre gränsen, (ÖG), för OsO_4-koncentrationen i luften. För att uppskatta den nedre gränsen för OsO_4-koncentrationen i luften kan man använda sig av isotopinformationen tillgänglig i Tabell 1. Följande beräkning är baserat på observationerna att isotopsignaturen hos de studerade löven är mer icke-radiogen än isotopsignaturen i jordprofilen (~1.43). Om man antar att allt Os i löven, $f_{löv}$ (enhetslös massfraktion) kommer från rotupptag, f_{jord}, och från luftupptag, f_{luft}, uttryckt enligt;

$$f_{löv} = f_{jord} + f_{luft} = 1 \qquad (5)$$

är det möjligt att vikta dessa komponenter med relevant isotopsammansättning för osmium. Då erhålls följande formel som beskriver blandningen mellan olika osmiumkällor (Siegwolf *et al.* 2001);

$$\delta^{187}Os_{löv} \cdot f_{löv} = \delta^{187}Os_{jord} \cdot f_{jord} + \delta^{187}Os_{luft} \cdot f_{luft} \qquad (6)$$

där variationerna i isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ är uttryckt relativt till en standard, vilken antas uppvisa en isotopkvot $^{187}Os/^{188}Os$ på 0.121 (Shen *et al.* 1996, se motivation nedan), enligt δ–notation (‰);

$$\delta^{187}Os_{löv} = [(^{187}Os/^{188}Os)_x / (^{187}Os/^{188}Os)_{standard} - 1] \cdot 1000‰ \qquad (7)$$

Substitution och omarrangering av ekvation (5) och (7) tillåter oss att formulera ett uttryck för osmiumupptaget från luft och markprofilen enligt;

$$f_{luft} = f_{löv} \cdot (\delta^{187}Os_{löv} - \delta^{187}Os_{jord}) / (\delta^{187}Os_{luft} - \delta^{187}Os_{jord}) \qquad (8)$$

$$f_{jord} = f_{löv} \cdot (\delta^{187}Os_{luft} - \delta^{187}Os_{löv}) / (\delta^{187}Os_{luft} - \delta^{187}Os_{jord}) \qquad (9)$$

Dessa ekvationer innehåller tyvärr en tredje okänd komponent, $\delta^{187}Os_{luft}$. Eftersom $(^{187}Os/^{188}Os)_{löv} < (^{187}Os/^{188}Os)_{jord}$ för alla studerade arter krävs det att isotopsignaturen för $(^{187}Os/^{188}Os)_{luft}$ är mer radiogen (d.v.s. numeriskt lägre) än bidraget från markprofilen och den slutliga isotopkvoten i löven. Ur ekvation (6) är det tydligt att luftbidraget av osmium underskattas om det antas vara numeriskt lägre än det faktiska bidraget. Med anledning av detta antas den gasformig OsO_4, $(^{187}Os/^{188}Os)_{luft}$, uppvisa numeriska värdet 0.121, vilket representerar det lägsta rapporterade osmiumisotopsammansättningen (Shen *et al.* 1996). Detta resulterar i att $\delta^{187}Os_{luft} = 0$ och anger därmed den undre gränsen (UG) för den intercellulära blandningskvoten för OsO_4, x_{luft}, enligt;

$$x_{luft}(UG) = x_{luft}(ÖG) \cdot f_{luft} \qquad (10)$$

och därmed koncentrationen av OsO_4 i atmosfären.

Vi har antagit 18 timmar solljus per dygn under växtperioden och en medeltemperatur på 15°C för konverteringen av blandningskvoterna för OsO_4 från ekvation (5) till enheterna rapporterade i Tabell 2 via ideala gaslagen;

$$PV = nRT \qquad (11)$$

där P, V, n, R och T representerar partialtrycket, volymen, antal mol, ideala gaskonstanten (8.314510 J mol^{-1} K^{-1}) respektive temperaturen (R. H. Petrucci and W. S. Harwood 1997). Koncentrationsbestämningarna har baserats på data för glasbjörk, blåbär samt strandråg där de ingående parametrarna har bestämts experimentellt samt kompletterats med relevanta data från litteraturen (Hakala and Pahkala 2003, Oksanen 2003, Woodward 1986).

A.2 Förklaringar

Beteckning	Betydelse
ICP-SFMS	Högupplösande masspektrometer utrustad med en induktiv kopplad plasma som jonisationskälla
ICP-A/OES	Atomemissonsspektrometer utrustad med en induktiv kopplad plasma som jonisationskälla
PGM/PGE	Förkortning för platinagruppens metaller/platinum group elements

Kemiska beteckningar (som återfinns i texten, i alfabetisk ordning)

Al	Aluminium
B	Bor
Br	Brom
Ca	Kalcium
Co	Kobolt
Cr	Krom
Cu	Koppar
Fe	Järn
K	Kalium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Mo	Molybden
Na	Natrium
Nb	Niob
Ni	Nickel
P	Fosfor
Rb	Rubidium
Re	Rhenium
S	Svavel
Se	Selen
Si	Kisel
Th	Torium
Ti	Titan
U	Uran
V	Vanadin
Y	Yttrium
Zr	Zirkonium

Samlingsnamnet *sällsynta jordartsmetallerna* innefattar följande metaller (i alfabetisk ordning);

Ce	Cerium
Dy	Dysprosium
Er	Erbium
Eu	Europium
Gd	Gadolinium

Hf	Hafnium
Ho	Holmium
La	Lantan
Lu	Lutetium
Nd	Neodym
Pm	Prometium
Pr	Praseodym
Sm	Samarium
Tb	Terbium
Tm	Tulium
Yb	Ytterbium

Enheter

pg g^{-1}	10^{-12}g g^{-1}
ng g^{-1}	10^{-9}g g^{-1}
μg g^{-1}	10^{-6}g g^{-1}
mg g^{-1}	10^{-3}g g^{-1}
ng kg^{-1}	10^{-9}g kg^{-1} = pg g^{-1}
μg kg^{-1}	10^{-6}g kg^{-1} = ng g^{-1}
pg m^{-3}	10^{-12}g m^{-3}
ng m^{-3}	10^{-9}g m^{-3}
μg m^{-3}	10^{-6}g m^{-3}
ng l^{-1}	10^{-9}g l^{-1} =10^{-9}g dm^{-3}
mg l^{-1}	10^{-6}g l^{-1} =10^{-6}g dm^{-3}
l	dm^3

A.3 Tabeller

Tabell 1 finns presenterad på nästa sida. Tabellerna är presenterade enligt numrering

Tabell 1 Provtagningstidens effekt på koncentrationen och isotopsammansättningen (presenterat som $^{187}Os/^{188}Os$) av osmium för biologiskt material tillsammans med beräknade luftkoncentrationer av gasformig OsO_4. Det kan vara värt att kommentera att exponeringstiden för växterna på våren från provtagningsområdet (S) var betydligt kortare då lövsprickningen approximativt var 1 v senare där än för de övriga områdena.

		Provtagningsområde (A)			Provtagningsområde (J)			Provtagningsområde (S)		
		Växtmaterial		Luft[b]	Växtmaterial		Luft[b]	Växtmaterial		Luft[b]
Art[a]		Os (pg g^{-1})	$^{187}Os/^{188}Os$	Os (pg m^{-3})	Os (pg g^{-1})	$^{187}Os/^{188}Os$	Os (pg m^{-3})	Os (pg g^{-1})	$^{187}Os/^{188}Os$	Os (pg m^{-3})
Blåbär	Juni	0.02	0.427		0.01	0.329		0.06	0.273	
(*Vaccinium myrtillus*)	Augusti	4.7	0.688		3.1	0.355		7.3	0.220	
				0.13 (ÖG)			0.09 (ÖG)			0.20 (ÖG)
				0.11 (UG)			0.05 (UG)			0.19 (UG)
Glasbjörk	Juni	1.3	0.692		0.6	0.323		0.2	0.232	
(*Betula pubescens*)	Augusti	6.5	0.592		5.8	0.419		8.3	0.216	
				0.12 (ÖG)			0.12 (ÖG)			0.19 (ÖG)
				0.08 (UG)			0.09 (UG)			0.18 (UG)
Strandråg	Juni	0.5	0.332		0.3	0.280		1.6	0.199	
(*Leymus arenarius*)	Augusti	8.8	0.494		9.8	0.350		14	0.222	
				0.17 (ÖG)			0.19 (ÖG)			0.25 (ÖG)
				0.12 (UG)			0.16 (UG)			0.23 (UG)
Hänglavar	Juni	230	0.600		170	0.351		640	0.208	
	Augusti	130	0.673		550	0.397		710	0.208	
Husmossa 1 år	Augusti	12.0	0.705		7.0	0.396		27.0	0.233	
Husmossa	Augusti	14.0	1.111		22.0	0.437		63.0	0.236	
(*Hylocomium splendens*)										
Humus	Augusti	18.9	2.117		44.8	0.665		35.8	0.454	

[a] Klyvöppningarnas konduktans för blåbär (Woodward 1986), björk (Oksanen 2003) och strandråg (antas vara likvärdig som för råg, ett annan C3-gräs; Hakala and Pahkala 2003) var 40, 100 respektive 120 mmol m^{-2} s^{-1}; den specifika ytarean har bestämts för de insamlade proverna och var 0.027, 0.013 respektive 0.0125 m^2 g^{-1}.

[b] Luftkoncentrationerna har beräknats från ekvation (4) eller (10) för att erhålla den övre-, (ÖG), och nedre gränsen, (UG).

Tabell 2 Sammanställning av elementkoncentrationer för miljörelaterade prover i Norrbottens län [a]

	Enhet	Blåbärs- och lingonlöv (n = 34)	Björk- och sälglöv (n = 65)	Husmossa (n = 24)	Hänglavar (n = 73)
K	%	0.88(0.85)	1.7(1.6)	1.4(1.3)	0.38(0.38)**0.42-0.47**
Ca	%	0.55(0.55)	0.87(0.81)	0.23(0.23)*0.339*	0.14(0.11)*0.26*
P	%	0.17(0.15)	0.29(0.26)	0.21(0.14)	0.066(0.053)*0.061*
Mg	%	0.15(0.14)	0.29(0.25)	0.13(0.11)*0.163*	0.042(0.038)**0.1-0.26** *0.061*
S	%	0.10(0.094)	0.12(0.11)	0.10(0.095)	0.063(0.067)*0.064*
Si	%	0.036(0.038)	0.14(0.073)	0.12(0.087)	0.052(0.038)
Mn	mg kg^{-1}	860(740)	590(380)	230(210)*436*	110(80)**55-169** *64*
Al	mg kg^{-1}	110(90)	66(36)	380(310)*474*	290(130)
Na	mg kg^{-1}	58(40)	96(64)	260(260)*519*	180(120) *320*
Fe	mg kg^{-1}	44(31)	80(57)	150(92)**260(210)**	260(160)**220-1615** *426*
Zn	mg kg^{-1}	27(26)	110(90)	41(39)**29(28)***39*	41(39)**34-67** *32*
Ba	mg kg^{-1}	58(55)	54(39)	12(9.2)*23*	11(8.6) *6.4*
B	mg kg^{-1}	26(26)	35(30)	7.1(6.9)	3.2(2.2)
Rb	mg kg^{-1}	18(15)	21(17)	17(15)*12*	10(8.6)**6.6-12.6** *1.72*
Sr	mg kg^{-1}	4.8(4.1)	31(25)	4.5(4.5)*13*	5.6(4.3) *9.2*
Cu	mg kg^{-1}	6.1(4.2)	6.4(4.8)	6.0(5.4)**4.0(3.4)***5.1*	3.1(2.8)**4.1-5.9** *3.55*
Br	mg kg^{-1}	1.4(1.3)	4.5(2.6)	3.1(2.3)	9.5(4.8)**6.8-16**
Ti	mg kg^{-1}	1.9(0.95)	2.5(1.2)	12(7.2)*40*	18(9.5) *20*
I	mg kg^{-1}	0.18(0.18)	0.17(0.14)	0.52(0.35)	7.3(6.9)
Pb	mg kg^{-1}	0.56(0.35)	1.3(0.46)	2.5(1.4)**3.4(3.0)***3.9*	3.8(2.9)**3.6-14** *5.0*
Ni	mg kg^{-1}	0.54(0.45)	3.5(1.7)	0.66(0.44)**1.8(1.4)***1.9*	0.87(0.68)
V	mg kg^{-1}	0.12(0.08)	0.31(0.11)	1.7(1.1)**1.5(1.2)***1.7*	2.5(1.3)**0.6-2.4** *1.5*
Cr	mg kg^{-1}	0.14(0.09)	0.21(0.13)	1.0(0.67)**1.3(1.1)***2.1*	1.1(0.68)**1.7-2.5** *1.0*
Li	µg kg^{-1}	480(280)	470(260)	490(320)*150*	130(70) *470*
Co	µg kg^{-1}	33(30)	390(300)	160(130)*260*	210(150)**270-820** *287*
Mo	µg kg^{-1}	100(60)	260(140)	250(240)*139*	180(120)
Ce	µg kg^{-1}	56(29)	640(170)	210(130)*800*	780(290)**600-9000** *1270*
Cd	µg kg^{-1}	28(21)	460(270)	190(180)**120(120)***120*	150(120)**40-210** *117*
Zr	µg kg^{-1}	50(19)	110(50)	260(190)*280*	460(160)
As	µg kg^{-1}	20(14)	49(22)	160(120)*184*	360(260)**250-640** *639*
La	µg kg^{-1}	33(18)	510(120)	110(70)*410*	380(140)**300-5700** *660*
Cs	µg kg^{-1}	150(60)	110(54)	200(80)*195*	74(52)**90-1200** *110*
Sn	µg kg^{-1}	21(14)	37(25)	100(60)*160*	170(130) *124*
Y	µg kg^{-1}	16(8)	210(54)	59(39)*220*	200(77)
Sb	µg kg^{-1}	9.2(8.4)	45(16)	47(30)*81*	150(120) **1000-1900**
Hg	µg kg^{-1}	2.5(1.7)	3.5(1.6)	9.2(3.4)**48(42)***63*	130(110) *200*
Ag	µg kg^{-1}	9.0(4.2)	25(16)	54(41)*27*	45(27)
Ga	µg kg^{-1}	29(6.2)	26(15)	52(29)*150*	73(42)
W	µg kg^{-1}	5.2(4.2)	14(7.5)	27(13)*57*	99(72)
Th	µg kg^{-1}	7.7(2.2)	17(7.1)	45(36)*77*	66(35)**80-910** *142*
Pr	µg kg^{-1}	5.9(3.2)	65(21)	24(15)*91*	88(37)
Sc	µg kg^{-1}	7.8(3.1)	12(5.3)	40(23)	81(38)**80-570**
Nb	µg kg^{-1}	5.9(3.8)	11(5.2)	42(20)*64*	67(28)
U	µg kg^{-1}	3.3(1.1)	8.0(2.9)	20(11)*24*	27(15) *41*
Bi	µg kg^{-1}	1.3(0.8)	2.8(1.4)	11(6.4)*21*	27(21)
Be	µg kg^{-1}	2.8(1.3)	16(6.5)	21(13)*16*	11(6.5)
Ge	µg kg^{-1}	2.1(1.6)	5.7(3.1)	9.2(6.7)	12(8.3)
Hf	µg kg^{-1}	2.3(1.1)	4.2(1.9)	10(6.7)*9*	13(5.7)**20-270**
Tl	µg kg^{-1}	1.7(1.1)	2.9(1.5)	9.2(2.9)*73*	12(8.5) *9*
Ta	µg kg^{-1}	2.8(1.9)	4.2(2.5)	5.5(3.9)*3*	6.5(3.4)
Te	µg kg^{-1}	1.0 (0.59)	0.98(0.61)	2.5(1.9)	5.1(4.2)
Au	µg kg^{-1}	0.80 (0.39)	0.94(0.41)	4.3(1.9)	2.3(1.5)
Re	µg kg^{-1}	0.25 (0.17)	0.17(0.08)	0.04(0.03)	0.07(0.04)

[a] Medel (Median)
[b] Analysresultat för mossor från Finland (n =1600; Poikolainen *et al.* 2004) och Norge (n =464; Steinnes *et al.* 2001) är markerade i fet respektive *kursiv* stil.
[c] Analysresultat för lavar från Himalaya, Kenya och Italien (n =2000; Rossbach *et al.* 1999) och IAEA-336 (representativt lavprov från Österrike) är markerade med fet respektive *kursiv* stil.

Tabell 3 Osmiumkoncentrationen och isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ i ett antal malmprover och industriella produkter

	Ungefärlig osmiumkoncentration $\mu g\ kg^{-1}$	$^{187}Os/^{188}Os$ Medel $\pm\ 1\sigma$
Kromitmalm från Kemifyndigheten	44-68*	0.125±0.001
Chromium ore SARM[a]-9	0.5	0.134±0.001
Automotive catalyst IMEP[b]-11	3	0.207±0.004
Hematit och magnetit från norra Sverige	0.02-0.05	4.71±1.57
Molybdenglans	10-100	>7000

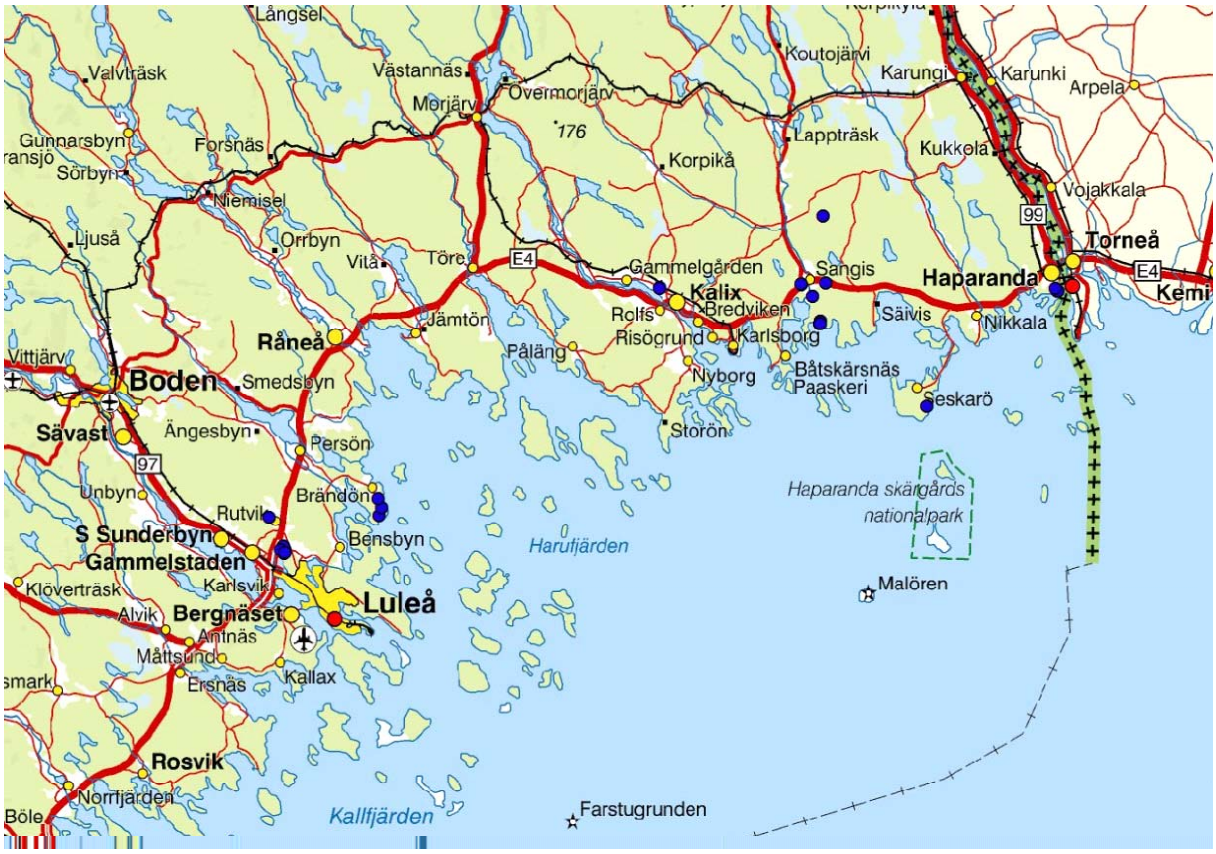
* från R. Juvonen *et al.* 1994.
[a] SARM – *South African Reference Materials*
[b] IMEP – *International Measurement Evaluation Programme*

A.4 Figurer

Kartor och figurer är presenterade enligt numrering



Figur 1 Beskrivning av provtagningsområdena för kärlväxter, hänglavar, humus och mossor med en exponeringstid på 12 v under våren och hösten 2006. Provtagningspunkterna (A), (J) och (S) representerar Alhamn, Jämtöavan respektive Sangis.



Figur 2 Provtagningpunkter för insamling av hänglavar (*Bryoria* sp. och *Alectoria sarmentosa*) under 2005-2007 markerade i blått.

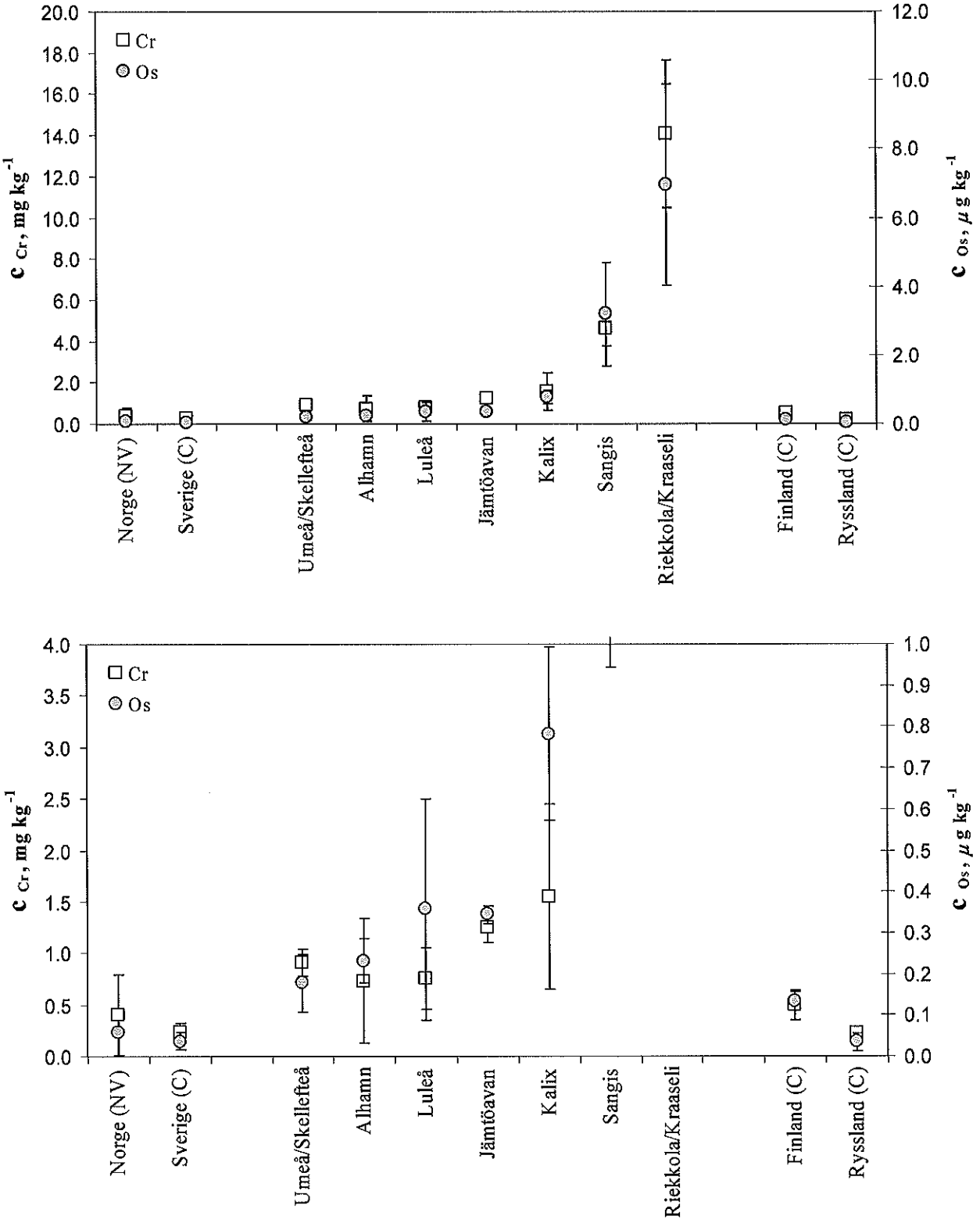
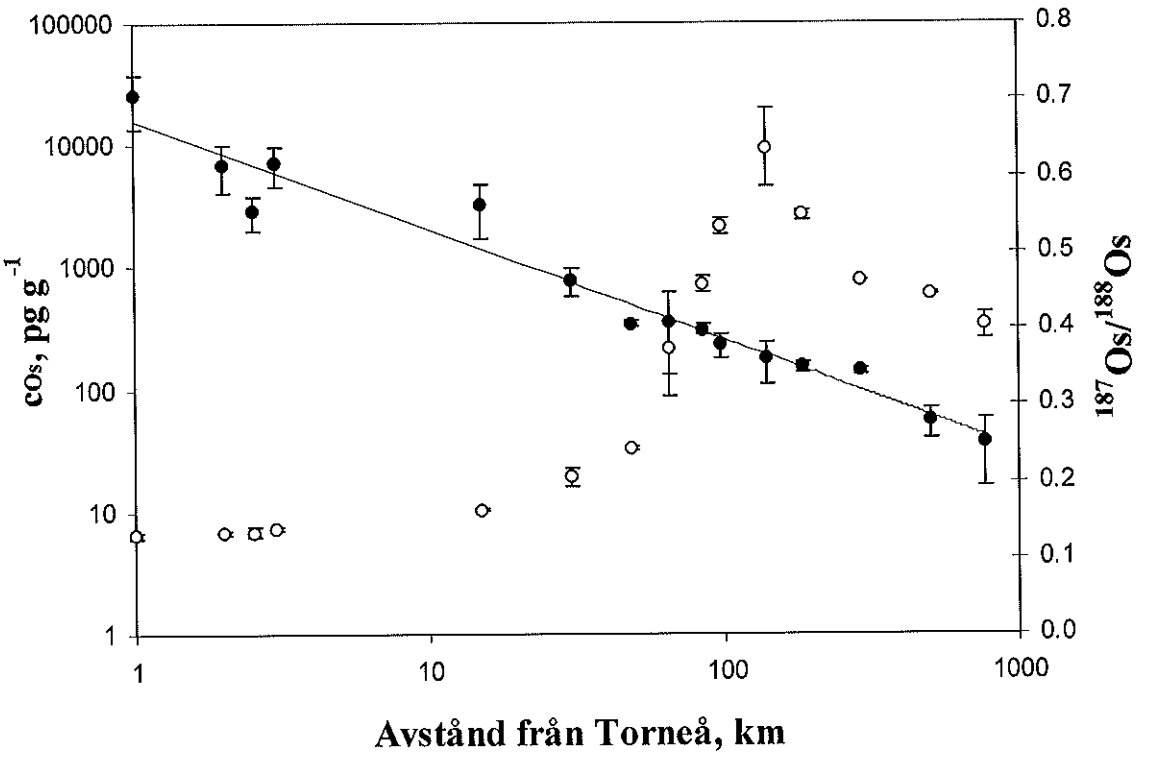


Figure 3 a,b Regionalt fördelningsmönster för osmium (Os) och krom (Cr), där **3 b** presenterar fördelningsmönstret med reducerad koncentrationsskala för Os och Cr (mg kg^{-1} motsvarar 1000 $\mu g\ kg^{-1}$).



Figur 4 Osmiumkoncentrationen (fyllda cirklarna) och isotopkvoten $^{187}Os/^{188}Os$ (ofyllda cirklarna) presenterade som en funktion av avståndet från Torneå (y-felstaplarna motsvarar 1 σ (standardavvikelse)).



Länsstyrelsen
Norrbotten